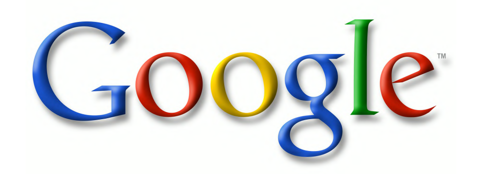




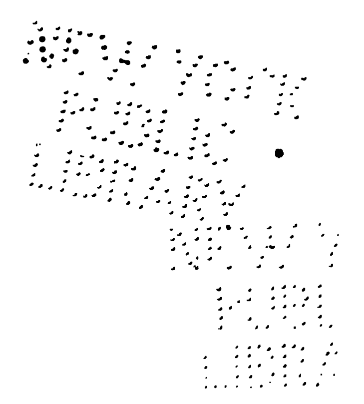
NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06275226 0

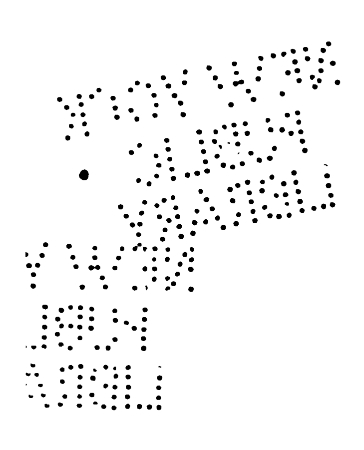
ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CX.





ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

VIERTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

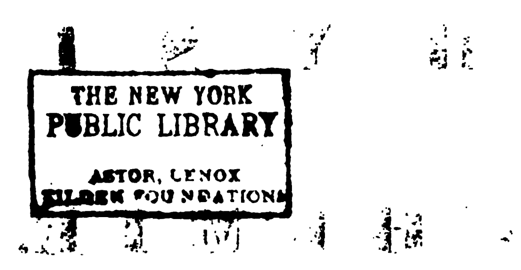
VON

J. C. POGGENDORFF.

ZWANZIGSTER BAND.

NEBST DREI KUPFERTAFELN UND FÜNF STEINDRUCKTAFELN.

LEIPZIG, 1860.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



Inhalt

des Bandes CX der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

(*Geschlossen am* 2. *Juni* 1860.)

Zweites Stück.

(*Geschlossen am* 16. *Juni* 1860.)

Drittes Stück.

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz von Matthiefsen in diesem Bande.

S. 204	Z. 18 v. o.	statt:	Atomvolumina	lies: Volumina
S. 221	Tafel V.	statt:	Pb und 0,10 Pd	lies: Pb und 10 Proc. Pd
		statt:	Sn und 0,10 Pd	lies: Sn und 10 Proc. Pd
		statt:	Pb und 0,10 Pt	lies: Sb und 10 Proc. Pt
		statt:	Sn und 0,10 Pt	lies: Sn und 10 Proc. Pt
		statt:	Sn und 0,25 Fe	lies: Sn und 25 Proc. Fe
		statt:	Sn und 0,10 Al	lies: Sn und 10 Proc. Al
S. 232	Z. 19 v. o.	statt:	Wasserstoffgas	lies: Kohlensäuregas

1860. ANNALEN №. 5.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CX.

I. *Vorschlag eines reproducirbaren Widerstandsmaafses; von Werner Siemens.*

Der Mangel eines allgemein angenommenen Widerstandsmaafses und die daraus namentlich für die technische Physik entspringenden wesentlichen Uebelstände, veranlafsten mich schon vor einigen Jahren zur Anstellung der nachfolgend beschriebenen Versuche.

Meine ursprüngliche Absicht war dem Jacobi'schen Widerstandsmaafse allgemeineren Eingang in die Technik zu verschaffen. Ich fand jedoch bald, dafs dieses nicht ohne Nachtheil ausführbar war. Einmal differirten mehrere Jacobi'sche Widerstands-Etalons, die ich mir verschaffte, so wesentlich von einander und waren in so geringer Uebereinstimmung mit den über ihren Widerstand gemachten Angaben, dafs ich nothwendig auf das Jacobi'sche Normalmaafs hätte zurückgehen müssen, was mir jedoch nicht zu Gebote stand. Aber auch abgesehen hiervon überzeugte ich mich, dafs ein Widerstandsmaafs nur dann zur allgemeinen Annahme sich eignet, wenn es reproducirbar ist. Ob der Widerstand eines Metalldrahtes sich mit der Zeit, durch die Erschütterungen des Transportes, durch die ihn durchlaufenden Ströme und andere Einflüsse, verändert, ist noch immer nicht vollständig entschieden. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dafs eine solche Aenderung stattfindet und daher durchaus nicht zulässig den Widerstand eines bestimmten Drahtes als Urmaafs des Widerstandes anzunehmen. Ferner werden durch das häufige Copiren eines Widerstandsmaafses nach anderen Copien — wie es doch bei allgemeiner Annahme desselben unvermeidlich wäre —

die Abweichungen vom Normalmaafs stets gröfser. Für Untersuchungen, die mit verbesserten Instrumenten und in gröfserer Schärfe ausgeführt werden sollen, sind aber Copien unbrauchbar, die mit geringerer Schärfe bestimmt sind. Endlich ist es sehr wünschenswerth und bequem einen bestimmten geometrischen Begriff mit dem Widerstandsmaafs verbinden zu können, was bei einem Metalldraht nie der Fall seyn kann, da der Widerstand der festen Körper von der Molecularbeschaffenheit derselben, so wie von nicht leicht zu vermeidenden Verunreinigungen des Metalls in hohem Grade abhängig ist.

Ebenso wenig geeignet zur allgemeinen Einführung schien mir das absolute Widerstandsmaafs. Man kann es nur mittelst sehr vollkommener Instrumente, in besonders dazu eingerichteten Localen und bei grofser experimenteller Gewandtheit darstellen und es fehlt ihm ebenfalls die in Praxi so wichtige körperliche Vorstellung. Endlich sind seine Zahlen durch ihre Gröfse höchst unbequem.

Der einzig brauchbare Weg zur Aufstellung eines allen Anforderungen genügenden, namentlich von Jedermann mit Leichtigkeit und in der nöthigen Genauigkeit darstellbaren, Widerstandsmaafses, schien mir der zu seyn, den Widerstand des Quecksilbers als Einheit zu benutzen. Quecksilber ist mit grofser Leichtigkeit in ausreichender, fast vollkommner Reinheit zu beziehen oder herzustellen. Es hat, so lange es flüssig ist, keine verschiedene, seine Leitungsfähigkeit modificirende Molecularbeschaffenheit; sein Widerstand ist weniger als der der anderen einfachen Metalle, von Temperaturänderungen abhängig, endlich ist sein specifischer Widerstand sehr bedeutend, die Vergleichungszahlen werden daher klein und bequem.

Ich entschlofs mich also zu versuchen, ob es möglich sey, mittelst gewöhnlicher, im Handel vorkommender Glasröhren und gereinigten Quecksilbers, durch eine geeignete Methode, bestimmte Widerstandsmaafse mit ausreichender Genauigkeit herzustellen. Die gröfste Schwierigkeit schien

darin zu liegen, daſs es nicht möglich ist, sich genau cylindrische Glasröhren zu verschaffen. Die käuflichen Glasröhren haben in der Regel eine gröſsere nebst einigen kleineren Ausbauchungen. Es ist aber leicht sich durch Kalibrirung mittelst eines kurzen Quecksilberfadens aus einer gröſseren Anzahl von Glasröhren einige Stücke von 1 Meter Länge herauszusuchen, bei welchen der Querschnitt sich ziemlich gleichmäſsig verändert. Man kann alsdann das Rohr als abgestumpften Kegel betrachten und den Widerstand dieses Kegels in Rechnung bringen. Das Volumen des mit Quecksilber angefüllten Kegels kann man durch Wägung des Metalls leicht und mit groſser Schärfe bestimmen.

Es sey $ABCD$ Fig. 1 Taf. I ein solcher abgestumpfter Kegel, dessen parallele Begränzungskreise die Radien R und r haben und dessen Länge l ist. In der Entfernung x von der Ebene AB sey ein mit ihr paralleler Schnitt MN vom Radius z und der Dicke dx durch den Kegel gelegt. Ist W der Widerstand des Kegels in der Richtung seiner Axe, dW der Widerstand des Schnittes MN nach derselben Richtung, so ist:

$$dW = \frac{dx}{z^2 \pi}.$$

Es ist aber

$$z = \frac{(R-r)x}{l} + r.$$

Diesen Werth von z nach x differentiirt, giebt:

$$\frac{dz}{dx} = \frac{R-r}{l}$$

folglich

$$dx = \frac{l}{R-r} . dz.$$

Durch Einsetzung dieses Werthes von dx in die erste Gleichung erhält man:

$$dW = \frac{l}{(R-r)\pi} \cdot \frac{dz}{z^2}.$$

Durch Integration dieser Gleichung nach x entsteht:

$$W=\int_r^R \frac{l}{(R-r)\pi}\cdot\frac{dx}{x^2}=\frac{l}{(R-r)\pi}\cdot\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{R}\right)$$

oder

$$1)\quad W=\frac{l}{Rr\pi}.$$

Es sey ferner V das Volumen des abgestumpften Kegels, G das Gewicht des darin enthaltenen Quecksilbers und σ das specifische Gewicht desselben. Es ist

$$V=(R^2+Rr+r^2)\frac{l\pi}{3}$$

Dividirt man diese Gleichung durch Rr, so ergiebt sich:

$$\frac{V}{Rr}=\left(\frac{R}{r}+1+\frac{r}{R}\right)\frac{l\pi}{3}$$

und setzt man

$$\frac{R^2}{r^2}=a,$$

so folgt:

$$\frac{V}{Rr}=\left(\sqrt{a}+1+\frac{1}{\sqrt{a}}\right)\frac{l\pi}{3}$$

und hieraus:

$$Rr=\frac{V}{l\pi}\cdot\frac{3}{1+\sqrt{a}+\frac{1}{\sqrt{a}}}$$

oder für V den Werth $\frac{G}{\sigma}$ gesetzt

$$Rr=\frac{G}{l\pi\sigma}\cdot\frac{3}{1+\sqrt{a}+\frac{1}{\sqrt{a}}}.$$

Diesen Werth von Rr in die Gl. 1 eingesetzt giebt:

$$2)\quad W=\frac{l^2\sigma}{G}\cdot\frac{1+\sqrt{a}+\frac{1}{\sqrt{a}}}{3}.$$

Der auf diese Weise gefundene Werth von W ist selbstverständlich für jede pyramidale Form des Leiters gültig, wenn nur a das Verhältnifs des gröfsten zum kleinsten Querschnitt ausdrückt. Er ist ferner noch richtig, wenn man

für einen abgestumpften Kegel von der Länge l eine beliebige Anzahl n solcher Kegel substituirt, die gleich lang sind und deren Gesammtlänge gleich l ist, wenn nur bei jedem das Verhältnifs des gröfsten zum kleinsten Querschnitt oder der reciproke Werth dieses Verhältnisses gleich a ist.

Es ist nämlich in diesem Falle, wenn

$$l = n\lambda$$

ist, wo λ die Länge eines Kegels bedeutet:

$$W = n \frac{\lambda^2 \sigma}{\frac{G}{n}} \cdot \frac{1 + \sqrt{a} + \frac{1}{\sqrt{a}}}{3}$$

oder

$$W = \frac{n^2 \lambda^2 \sigma}{G} \cdot \frac{1 + \sqrt{a} + \frac{1}{\sqrt{a}}}{3}$$

oder

$$W = \frac{l^2 \sigma}{G} \cdot \frac{1 + \sqrt{a} + \frac{1}{\sqrt{a}}}{3}$$

Da nun ferner der Correctionscoëfficient für die conische Form des Leiters:

$$\frac{1 + \sqrt{a} + \frac{1}{\sqrt{a}}}{3} = \frac{1 + \frac{R}{r} + \frac{r}{R}}{3}$$

bei geringer Verschiedenheit der Durchmesser R und r nur sehr wenig von 1 verschieden ist, so kann man ohne merklichen Fehler jede nicht völlig cylindrische Röhre als einen abgestumpften Kegel betrachten und die Verhältnifszahl a durch den Quotienten der gröfsten und kleinsten Länge des zur Kalibrirung benutzten Quecksilberfadens bilden.

Durch eine Reihe von Versuchen ermittelte ich nun, ob die für verschiedene Röhren von sehr abweichenden mittleren Querschnitten berechneten Werthe ihrer Widerstände, mit den gemessenen hinreichend genau übereinstimmten. Meine Methode war folgende:

Es wurden käufliche Glasröhren von etwa $\frac{3}{4}$ bis 2^{mm}

innerem Durchmesser auf einen langen Maafsstab befestigt, darauf in jedes Rohr ein Quecksilbertropfen gebracht und die Länge des durch ihn gebildeten Fadens gemessen. Durch Neigung des Rohres konnte man diesen Quecksilberfaden nach und nach das ganze Rohr durchlaufen lassen und somit dasjenige Stück des Rohrs von etwa 1^{m} Länge ausfindig machen, welches sich am meisten cylindrisch oder gleichförmig conisch erwies. Diese Stücke wurden aus den Röhren ausgeschnitten und die Enden durch eine kleine, von Halske zu diesem Zwecke construirte Vorrichtung so abgeschliffen, dafs die Röhren genau 1 Meter lang waren. Die so vorbereiteten Röhren wurden sorgfältig gereinigt. Diefs liefs sich am leichtesten so bewirken, dafs man zwei mit Seide übersponnene dünne Neusilber- oder Stahldrähte zusammendrehte, sie darauf durch das Rohr schob und dann mit dem hervorragenden einen Ende der Drähte ein Bäuschchen reiner Baumwolle zusammendrehte, welches darauf langsam und vorsichtig durch das Rohr gezogen wurde. Diese Operation erfordert allerdings einige Sorgfalt um das Zerbrechen des Rohrs zu verhüten. Darauf wurde das Rohr mit gereinigtem Quecksilber gefüllt und der Inhalt gewogen. Diese Operation wurde wie folgt ausgeführt: Das eine Ende des Glasrohrs wurde mittelst eines Verbindungsstückes von vulkanisirtem Kautschuk so in der einen Oeffnung einer kleinen Retorten-Vorlage, wie sie in chemischen Laboratorien gebräuchlich sind, befestigt, dafs das Ende des Rohres in die Vorlage hineinragte. Um das andere Ende des Rohrs ward eine eiserne Klemmvorrichtung, wie sie Fig. 2 Taf. I zeigt, angebracht, mittelst welcher sich ein plangeschliffenes Eisenplättchen gegen die Mündung des Rohrs schrauben liefs. Nachdem nun die passend befestigte Vorlage mit reinem Quecksilber angefüllt war, liefs man dasselbe durch die etwas geneigte Glasröhre in eine untergestellte Schaale laufen. Wenn der Augenschein nach einiger Zeit lehrte, dafs alle anfänglich sich bisweilen zeigenden Luftbläschen vom durchströmenden Quecksilber entfernt waren, so wurde die Ausflufsöffnung durch Anziehen der das Eisen-

plättchen bewegenden Schraube dicht geschlossen, das Rohr alsdann aufgerichtet und das andere Ende aus dem Kautschukschlauch gezogen. Geschah dieses mit Vorsicht, so war das nun senkrecht aufgerichtete Rohr vollständig angefüllt und die Quecksilbersäule endete in einer kleinen hervorragenden Halbkugel. Durch Aufdrücken eines eben geschliffenen Glasplättchens wurde nun auch die obere Oeffnung geschlossen und das überflüssige Quecksilber beseitigt. Nachdem endlich mit einem Pinsel alle kleinen am Rohre haftenden Quecksilberkügelchen beseitigt waren, wurde der Inhalt der Röhre in ein kleines Glasgefäfs entleert und auf einer genauen chemischen Waage gewogen. Wenn man die Vorsicht braucht das Quecksilber sehr langsam ausfliefsen zu lassen, indem man das Rohr nur sehr wenig neigt und das Eisenplättchen am anderen Ende nur sehr allmählich lüftet, so bleiben keine Quecksilberkügelchen im Rohre zurück, wie es ohne diese Maafsregel gewöhnlich der Fall ist. Erwärmung des gefüllten Rohrs durch Berührung mit blofsen Händen wurde natürlich vermieden. Die Temperatur während der Füllung der Röhren ward beobachtet und das gefundene Gewicht auf Füllung beim Nullpunkt der Temperatur reducirt. Von den nächstfolgenden Tabellen giebt Tabelle I die verschiedenen Längen der Quecksilberfäden bei der Kalibrirung der benutzten Röhrenstücke und die daraus gefundene Verhältnifszahl a des gröfsten zum kleinsten Querschnitt. Tabelle II giebt die durch Wägung gefundenen und auf Füllung bei 0° reducirten Gewichte des Quecksilbers.

Tabelle I.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
125,0	101,2	48,2	143,0	115	111
116,4	98,4	47,5	145,0	116	109
115,3	96,9	45,0	146,0	119	107
114,0	94,5	45,0	145,0	121	105
112,0	94,0	44,8	143,5	121	105
110,2	93,3	44,2	142,5	122	103
108,2	94,5	43,9	142,5	121	101
107,0	95,7	43,7	140,0	120	100
107,0	97,5	42,5	139,0	119	101
106,0	99,4	41,0			102
	100,1	40,1			100
Also $a = \frac{125}{106}$	$\frac{101,2}{83,3}$	$\frac{48,2}{40,1}$	$\frac{146}{139}$	$\frac{122}{115}$	$\frac{111}{100}$

und mithin die respectiven Correctionscoëfficienten

1.	2.	3.	4.	5.	6.
1,00225	1,00055	1,00282	1,000201	1,000289	1,000906

Tabelle II.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
13,208	27,1915	24,3825	62,368	69,802	11,767
13,210	27,1900	24,3830	62,366	69,796	11,768
13,209	27,1915	24,3840	62,357	69,803	11,767
13,209	27,1920	24,3833			
bei 13°,5 R.	bei 14° R.	bei 13°,5 R.	bei 18° R	bei 14°,7 R.	bei 15°,2 R.
			61,395	69,795	11,776
			62,398	69,795	11,777
			63,393	69,794	11,774
					11,774
			bei 14°,5 R.	bei 18° R.	bei 14°,7 R.

Gewicht in Grammen bei 0°.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
13,2491	27,277	24,457	62,774	70,054	11,808

Substituirt man in die oben gefundene Formel 2) für den Widerstand

$$W = \frac{l\sigma}{G} \cdot \frac{1 + \sqrt{a} + \frac{1}{\sqrt{a}}}{3}$$

aus den Tabellen I und II die Werthe für G (in Milligrammen) und des Correctionscoëfficienten, nimmt man ferner für das specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° den Werth

$$\sigma = 13,557$$

und für die gemeinschaftliche Länge aller Röhren

$$l = 1000^{mm},$$

so erhält man den Widerstand der Röhren in Einheiten des Widerstandes eines Quecksilberwürfels von 1^{mm} Seitenlänge ausgedrückt. Tabelle III giebt diese berechneten Werthe:

Tabelle III.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
1025,54	497,28	555,87	216,01	193,56	1148,9

Es wurden nun die Widerstände dieser mit Quecksilber von 0° gefüllten Röhren mit der Copie eines Jacobi'schen Etalons (B) verglichen und zwar geschah dieses mittelst einer Wheatstone'schen Brücke. Da die von mir benutzte Brücke in der von Halske und mir ihr gegebenen Form zu sehr genauen Widerstandsmessungen geeignet ist, so wird ihre nähere Beschreibung nicht ohne Interesse seyn.

Fig. 3 Taf. I stellt die Brücke in ihrer perspectivischen Ansicht dar. AA ist ein Rahmen von Messing, auf welchem sich der Schlitten BB verschiebt. Der drehbare Knopf C auf dem Schlitten ist mit einem Zahnrade versehen, welches in eine am Rahmen befestigte Zahnstange S eingreift. Der Schlitten ist daher sowohl direct als durch Drehung des Knopfes verschiebbar. Am Rahmen sind ferner die isolirten Stücke EE und der mit Millimetertheilung versehene Maafsstab mm befestigt. Zwischen den isolirten Metallstücken EE, deren innere Flächen normal auf dem Maafsstab stehen und genau 1000^{mm} von einander entfernt sind,

ist ein etwa 0,16^{mm} dicker Platindraht ausgespannt. Dieser Draht, dessen Anfangs- und Endpunkt genau mit den Theilstrichen 0 und 1000 übereinstimmen, wird von 2 kleinen Platinrollen umfafst, deren Axen am Schlitten *B* vermittelst der Federn *G* befestigt sind. Die zu vergleichenden Widerstände werden zwischen der Metallschiene *H*, welche durch den Contacthebel *I* mit dem einen Pole der Kette in Verbindung zu setzen ist, und zwei in den Klemmenlagern *KK* verschiebbaren dicken Kupferstangen *LL* eingeschaltet. Der andere Pol der Kette, zu welcher gewöhnlich ein Daniell'sches Element benutzt wurde, ist in leitender Verbindung mit dem Schlitten *B* und den Platinrollen. Die Klemmenlager *KK* und die als Befestigungspunkte des Platindrahtes dienenden isolirten Metallstücke *EE* sind durch dicke Kupferstangen mit den 4 Lamellen des Stöpselumschalters *S* in gut leitende Verbindung gesetzt. Es lassen sich mithin durch Versetzung der beiden Stöpsel die zu vergleichenden Widerstände vertauschen. Zu den Metallstücken *EE* sind ferner die Enden des Multiplicatordrahtes des zu benutzenden Galvanometers geführt. Ich benutzte zu den vorliegenden Messungen ein Spiegelgalvanometer mit rundem Stahlspiegel von 32^{mm} Durchmesser und 36000 Windungen von 0,15^{mm} dickem Kupferdraht. Der Abstand der mit Millimeter-Theilung versehenen Scale vom Spiegel beträgt 6½ Meter.

Die mit dem beschriebenen Widerstandsmefsapparat angestellten und in nachfolgenden Tabellen zusammengestellten Messungen wurden gröfstentheils vom Hrn. Dr. Esselbach ausgeführt. Die hierbei befolgte Methode war folgende:

Jedes Ende des zu prüfenden Glasrohres wurde mittelst eines Kautschukverschlusses in das Innere einer Retorten-Vorlage geführt. Diese Vorlage wurde so gedreht, dafs der unbenutzte weitere Hals nach oben gerichtet war und so mit dem sie verbindenden Rohre in eine Rinne gelegt, die mit Eisstücken angefüllt war. Darauf wurde die eine Vorlage mit gereinigtem und trocknem Quecksilber gefüllt.

Das Quecksilber füllte nun das Rohr und lief durch dasselbe in die leere Vorlage. War das Niveau des Quecksilbers in beiden Gefäſsen gleich, so war in der Regel auch das Rohr ganz blasenfrei mit Quecksilber gefüllt. Es wurden nun dicke amalgamirte Kupferdrähte durch die beiden aufgerichteten Hülsen der Vorlagen in das Quecksilber geführt und alsdann der Widerstand des Rohres mittelst der oben beschriebenen Brücke mit dem eines Jacobi'schen Widerstandsetalon verglichen [1]).

Der Widerstand der Zuleitungsdrähte wurde dadurch bestimmt, daſs beide amalgamirte Kupfercylinder in ein gemeinschaftliches mit Quecksilber gefülltes Gefäſs getaucht wurden. Derselbe erwies sich jedoch als verschwindend klein im Vergleich mit dem Widerstande der Röhren.

Die in der nachstehenden Tabelle zusammengestellten Versuche wurden so angestellt, daſs erst bei der einen Stellung des Commutators der Schieber *BB* so lange verschoben wurde, bis das Galvanometer beim Niederdrücken des Contacthebels *I* keine dauernde Ablenkung zeigte. Darauf wurden durch den Commutator die zu vergleichenden Widerstände vertauscht und abermals der Schieber richtig eingestellt. Diese beiden Ablenkungen sind in den mit *a* und *b* bezeichneten Columnen angegeben. Waren die Beobachtungen fehlerfrei, so muſste die Summe beider = 1000 seyn, was in der Mehrheit der Fälle, wenigstens sehr nahe der Fall war. Es ist hierbei noch zu bemerken, daſs nach Herstellung des Stromgleichgewichts, beim Schlieſsen der Kette stets ein kleiner Ausschlag von einigen Scalentheilen bemerkt ward im Sinne eines gröſseren Widerstandes des

1) Anfänglich benutzten wir anstatt amalgamirter Kupferdrähte Cylinder von Eisen als Zuleitungen. Es stellte sich aber heraus, daſs ein sehr beträchtlicher Uebergangswiderstand vom Eisen zum Quecksilber auftrat, obgleich die Oberfläche des Eisens vollständig rein war. Dieser Widerstand, der auch bei unverquicktem Kupfer auftrat, war besonders stark, wenn die Cylinder nach der Reinigung noch einige Zeit an der Luft gelegen hatten, und es ist daher wahrscheinlich diese Erscheinung der auf der Oberfläche condensirten Gasschicht zuzuschreiben.

aus nebeneinanderliegenden Drahtspiralen gebildeten Jacobi'schen Etalons. Da bei der Oeffnung der Kette ein entgegengesetzter Ausschlag von gleicher Gröfse erfolgte, so war dieses offenbar dem Extracurent in den Drahtspiralen des Jacobi'schen Etalons zuzuschreiben. Ferner stellte sich heraus, dafs schon eine Erwärmung des Quecksilbers bei längerer Dauer des Stromes eintrat, obgleich nur eine Daniell'sche Zelle benutzt wurde. Bei der langsamen Schwingung und der grofsen Dämpfung der Elongationen meines Spiegels liefs sich der hieraus entspringende Fehler leicht dadurch eliminiren, dafs man nur kurze Strömungen durch das Instrument gehen liefs. Der Schlitten wurde immer so eingestellt, dafs beim Schliefsen ein schwacher Ausschlag nach links eintrat, der bei längerer Dauer des Stromes, in Folge der Erwärmung, in eine Ablenkung nach rechts überging. Man konnte nun durch geringe weitere Verschiebung des Schlittens den Ausschlag nach links verschwindend klein machen und dadurch den Einflufs der Erwärmung gänzlich beseitigen.

Tabelle IV.

Röhren	1.		2.		3.		.		5.		6.	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Beobachtete Widerstände	605,7	394,3	429,1 429,0	570,9 571,1	456 456,3 456,2 456,2	543,7 543,6 543,3 543,6	247,6	752,6	227,4 227,3	772,8 772,8	633,2 633,15 633,10	366,8 366,85 366,90
Mittelwerthe	605,7	394,3	429,05	571,0	456,2	543,6	247,6	752,6	227,35	772,8	633,15	366,85
Für $b = 1$	1,536		0,7514		0,8392		0,329		0,2942		1,726	
W_1	1016,52		427,28		555,38		217,73		194,7		1142,3	
$\frac{W}{W_1}$	1,008		1,00		1,0008		0,992		0,994		1,005	

Die mit W' bezeichnete Spalte ist durch Multiplication der vorhergehenden mit der Zahl 661,8 gebildet, welche Zahl durch Vergleichung des berechneten Widerstandes des Rohres Nr. 2 mit dem Widerstande des benutzten Jacobi'schen Etalons ermittelt ist. Die Zahlen dieser Spalte mufsten mithin mit den in Tabelle III berechneten Widerständen der Röhren übereinstimmen. Die in der mit $\frac{W}{W_1}$ bezeichnete Spalte befindlichen Quotienten der berechneten durch die beobachteten Widerstände zeigen, dafs die Differenzen nicht gröfser sind, wie zu erwarten war. Die wesentlichsten Abweichungen sind bei unseren Messungen dadurch entstanden, dafs weder die Temperaturen des Quecksilbers noch die des zur Vergleichung bestimmten Kupferetalons völlig constant waren. Die Temperatur des Eiswassers schwankte zwischen 0 und 2° und die des Etalons zwischen 19 und 22° C. Da aber die Leitungsfähigkeit des Kupfers durch Erwärmung um 1° C. um etwa 0,4 Proc. vermindert wird, so erklären sich hieraus die 1 Proc. nicht erreichenden Abweichungen vollkommen und es kann nicht zweifelhaft seyn, dafs die benutzte Methode geeignet ist, Widerstandsetalons bis zu jedem Grade von Genauigkeit zu reproduciren.

Die beobachteten Widerstände der Tabelle IV hätten eigentlich noch um die Gröfse des Ausbreitungswiderstandes des Stromes im Quecksilber der Glasgefäfse oder des Uebergangswiderstandes vom Querschnitt des Rohrs zu den amalgamirten Zuleitungsdrähten vermindert werden müssen. Man kann diesen Widerstand ohne grofsen Fehler als den Widerstand einer Halbkugelschaale definiren, deren innerer Radius gleich r dem inneren Radius des Rohres und deren äufserer Radius gegen r sehr grofs und daher in die Rechnung als unendlich grofs einzuführen ist. Der Widerstand einer halben Kugelschaale von der Dicke dx und dem Radius x, wird ausgedrückt durch

$$dW = \frac{dx}{2x^2\pi}$$

mithin

$$W=\int_r^\infty \frac{dx}{2x^2\pi}=\frac{1}{2r\pi}=\frac{r}{2r^2\pi}$$

Der Widerstand der Ausbreitung in beiden Quecksilbermassen ist also gleich dem Widerstande einer Verlängerung des Rohrs um die Hälfte seines Durchmessers. Wenn nun auch dadurch, dafs die Endflächen des Rohrinhaltes eben und nicht, wie in der Rechnung angenommen, halbkugelförmig sind, noch eine geringe Vergröfserung des Ausbreitungswiderstandes herbeigeführt wird, so ist die Gesammtgröfse desselben doch so gering, dafs er füglich vernachlässigt werden konnte.

Die zu den bisherigen Versuchen benutzten geraden Glasröhren sind ziemlich unbequem als Etalons zu verwenden. Ich liefs mir daher von Hrn. Geifsler in Berlin ähnliche Röhren in Spiralform aufwinden und die aufwärts gebogenen geraden Enden mit kleinen Glasgefäfsen zur Aufnahme der Zuleitungsdrähte versehen. Diese Glasspiralen wurden, wie Fig. 4 Taf. I zeigt, am Holzdeckel eines weiteren mit Wasser gefüllten Gefäfses befestigt. Die Temperatur des Wassers ward durch ein Thermometer, welches durch eine Oeffnung im Holzdeckel eingeführt werden konnte, beobachtet. Die blasenfreie Füllung der Glasspiralen mit Quecksilber liefs sich leicht dadurch herstellen, dafs man mittelst eines geeigneten Propfens die Mündung des Rohres in einem der Glasgefäfse verstopfte, darauf das andere Gefäfs mit Quecksilber füllte und dann den Pfropfen vorsichtig lüftete und erst dann ganz entfernte, wenn das Quecksilber langsam sämmtliche Windungen des Rohres durchlaufen hatte.

Da das Quecksilber in der Reihe von Metallen fehlt, für welche Arndtsen [1]) die Veränderung des specifischen Widerstandes mit der Temperatur bestimmt hat, so mufste diese Lücke erst ausgefüllt werden. Diefs geschah durch Hrn. Dr. Esselbach mit Hülfe der beschriebenen Vorrich-

1) Diese Ann. Bd. 102, S. 1.

tung. Es wurde der Widerstand einer der spiralförmig aufgewundenen Röhren mit dem der geraden Röhren Nr. 2 zuerst bei der Temperatur des Eiswassers und darauf bei höheren Temperaturen des gewundenen Rohres verglichen. Bezeichnet w den Widerstand des Rohres Nr. 2, nach Tabelle III gleich 498,7, ferner $w_{,}$ den Widerstand des gewundenen Rohres und berücksichtigt man, dafs die Widerstände der Zuleitungsdrähte zur Röhre 2 und zur Spirale gleich gemacht wurden und den Widerstand von 11 Quecksilberwürfeln von 1^{mm} Seitenlänge hatten, so ergiebt sich

$$\frac{w+11}{w_{,}+11}=\frac{a}{b}$$

wenn a und b die Längen der Stücke des Platindrahtes der Brücke bezeichnen, bei welchen kein Strom durch den Galvanometerzweig ging. Diefs war der Fall wenn

$$\frac{a}{b}=\frac{311,3}{688,7}$$

war, woraus sich

$$w_{,}=219,4$$

ergab.

Es wurde nun die Temperatur des geraden Rohrs durch schmelzendes Eis fortwährend auf der Temperatur 0 erhalten, während das die Glasspirale umgebende Wasser erwärmt wurde. In der folgenden Tabelle bezeichnet t die Temperatur des geraden Rohres, $t_{,}$ die des gewundenen, a und b die im Zustande des Stromgleichgewichts abgelesenen Drahtlängen, y den gesuchten Coëfficienten, berechnet nach der von Arndtsen aufgestellten Formel

$$\frac{w_{,}(1+yt_{,})+11}{w(1+yt)+11}=\frac{a}{b}$$

Tabelle V.

t	$t_{,}$	a	b	y
0°	47° C.	320,4	679,5	0,000964
0	34,5	318,0	682,0	0,000960
0	16,5	314,6	685,4	0,000981
			Im Mittel	0,000968

Hiernach ist Quecksilber unter allen einfachen Metallen dasjenige, dessen Widerstand sich bei zunehmender Temperatur am Wenigsten vergröfsert.

Mit Hülfe dieses Coëfficienten ward nun auch der Widerstand der beiden anderen Glasspiralen *A* und *B* bestimmt, welche später als Normalmaafse zur Herstellung von Widerstandscopien in Neusilberdraht benutzt wurden. Der Widerstand der Spirale *A* war bei 0° Temperatur gleich 514,45 und der Spirale $B = 673{,}0$.

Neusilberdraht eignet sich ganz besonders zur Anfertigung von Widerstandsetalons, weil seine Leitungsfähigkeit sehr gering ist und sich bei Temperaturveränderungen nur sehr wenig, nach Arndtsen um etwa 0,0004 Proc. pro Grad Celsius, verändert.

Bisher wurde in der vorliegenden Untersuchung stets der Widerstand eines Quecksilberwürfels von 1^{mm} Seitenlänge als Einheit des Widerstandes angenommen. Für kleine Widerstände und überhaupt für Widerstandsberechnungen hat diese Einheit manche Vorzüge. Es erscheint aber doch als zweckmäfsiger das Widerstandsmaafs in völlige Uebereinstimmung mit dem Metermaafs zu bringen. Ich schlage daher vor als Einheit des Widerstandes anzunehmen:

Den Widerstand eines Quecksilberprismas von 1 *Meter Länge und* 1 *Quadratmillim. Querschnitt bei* 0°.

Sollte dieser Vorschlag allgemeineren Eingang finden, so würden sich alle Widerstandsangaben ohne weitere Umschreibung auf Angaben der Länge in Metermaafs reduciren. Es würde dann jeder Physiker im Stande seyn sich sein Widerstandsmaafs selbst so genau wie seine Instrumente es gestatten und erfordern, darzustellen und die etwaige Veränderung des Widerstandes der im Gebrauch bequemeren Etalons aus Metalldrähten zu controlliren. Selbstredend müfste jedoch dabei als Einheit der Leitungsfähigfähigkeit der Körper nicht, wie bisher, die des Kupfers oder Silbers, sondern die des Quecksilbers angenommen werden. Leider liegen nur wenige Vergleiche der Leitungsfähigkeit des Quecksilbers mit der der festen Metalle vor, aus denen

sich eine solche Tabelle berechnen liefse und es fehlt auch bei den meisten Vergleichungen der Leitungsfähigkeit der festen Metalle unter sich die Angabe, ob hart gezogene oder ausgeglühte Drähte benutzt wurden. Aus der nachstehenden Tabelle ergiebt sich aber, dafs die Leitungsfähigkeit ausgeglühter Dräthe beträchtlich gröfser ist wie die der nicht geglühten.

1. Art des Drahtes.	2. Länge in Millimetern.	3. Gewicht in Milligrammen.	4. Specifisches Gewicht.	5. Widerstand bei 0° Temperatur.	6. Leitungsfähigkeit Hg = 1.
1) Silberdraht, hart	4014,4	4884,9	10,479	614,55	56,252
do. ausgeglüht	4014,4	4889,1	10,492	537,2	64,38
2) do. hart	4014,4	3233,1	10,502	896,1	58,20
ausgeglüht	4014,4	3009,6	10,5132	889,08	63,31
3) Kupfer, hart	-4014,4	3099,5	8,925	890,5	52,109
4) do. hart	4014,4	4409,1	8,916	622,7	52,382
ausgeglüht	4014,4	4355,2	8,903	599,05	52,013
5) do. hart	2007,2	1260,4	8,916	545,8	52,217
ausgeglüht	2007,2	1252,7	8,894	517	55,419
6) do. hart	2007,2	1263,2	8,916	545,6	52,121
ausgeglüht	2007,2	1241,5	8,894	520,8	55,338
7) Platin, hart	436,4	544,1	21,452	910,6	8,244
8) do. hart	436,4	550,1	21,452	897,7	8.27
9) Messing, hart	1003,6	1406,1	8,473	530,6	11,439
do. geglüht	1003,6	1397,8	8,464	451,7	13,502

Es ist hiernach die specifische Leitungsfähigkeit des ausgeglühten Silberdrahtes um 10 Proc., die des ausgeglühten Kupferdrahtes durchschnittlich um 6 Proc. gröfser wie die des nicht ausgeglühten Silbers, resp. Kupfers. Besonders auffallend ist diese Zunahme beim Messing. Da die Härte gezogener Drähte von der Gröfse der Ausdehnung nach dem letzten Ausglühen abhängt, so mufs sie und ebenso die Leitungsfähigkeit stets verschieden ausfallen, wenn auch das Metall völlig gleichartig ist. Ebenso ist die Höhe der Temperatur, bei welcher die Drähte ausgeglüht wurden, die Dauer des Glühens und die Geschwindigkeit der Abkühlung nicht ohne Einflufs auf die Gröfse der specifischen Leitungsfähigkeit. Die Columne 5 der obigen Tabelle ist nach der früher entwickelten Formel

$$w = \frac{l^2 \cdot \sigma}{Q} \cdot \frac{a + \sqrt{a} + \frac{l}{\sqrt{a}}}{3}$$

berechnet. Der Correctionscoëfficient für die Conicität, $\frac{a + \sqrt{a} + \frac{l}{\sqrt{s}}}{3}$, ist bei Metalldrähten fast immer aufser Betracht zu lassen, da er nicht merklich von 1 verschieden ist. Wie ersichtlich ist diese Methode weit schärfer wie die bisher gebräuchliche, bei welcher der mittlere Durchmesser der Drähte durch directe Messungen zu ermitteln war. Dieser ungenaue Werth ging im Quadrat in die Rechnung ein, wodurch die Ungenauigkeit der Methode noch wesentlich erhöht wurde. Bei der von mir benutzten Methode sind dagegen sämmtliche Data mit gröfster Schärfe zu bestimmen, namentlich die Länge, welche hier im Quadrat auftritt.

Vergleicht man die obige Tabelle mit der von Arndtsen aufgestellten, so ergiebt sich, dafs der gefundene mittlere Werth der Leitungsfähigkeit des ungeglühten Platinadrahtes, nämlich 8,257 und der geringste gefundene Werth für ungeglühtes Silber, 56,252, genau in dem von Arndtsen angegebenen Verhältnisse stehen, während der Widerstand des Kupfers der Arndtsen'schen Tabelle dem des ausgeglühten Kupferdrahtes der meinigen ziemlich genau entspricht. Da das von mir benutzte Silber und Platina chemisch rein war und auch Arndtsen diese Metalle in völliger Reinheit benutzte, so habe ich bei der Berechnung der nachfolgenden Tabellen den Widerstand des Platina's und harten Silbers zu Grunde gelegt. Die aus der Arndtsen'schen Tabelle entnommenen Werthe sind mit (*A*), die selbst beobachteten mit (*S*) bezeichnet.

Tabelle VI.

Leitungsfähigkeit der Metalle bei der Temperatur t, verglichen mit der des Quecksilbers bei 0°.

Quecksilber $\frac{1}{1+0{,}00095t}$ (*S*)

Blei		$\frac{5,1554}{1+0,00376t}$ (*A*)
Platin		$\frac{8,257}{1+0,00376t}$ (*A*, *S*)
Eisen		$\frac{8,3401}{1+0,00413t+0,00000527t^2}$ (*A*)
Neusilber		$\frac{10,532}{1+0,000387t-0,000000557t^2}$ (*A*)
do.	geglüht	4,137 (*S*)
Messing,	hart	11,439 (*S*)
do.	geglüht	13,502 (*S*)
do.	»	$\frac{14,249}{1+0,00166t-8,00000203t^2}$ (*A*)
Aluminium		$\frac{31,726}{1+0,003638t}$ (*A*)
Kupfer		$\frac{55,513}{1+0,00368t}$ (*A*)
do.	hart	52,207 (*S*)
do.	geglüht	55,253 (*S*)
Silber,	hart	$\frac{56,252}{1+0,003414t}$ (*A*, *S*)
do.	geglüht	64,38 (*S*)

Der Uebersichtlichkeit wegen habe ich die von Arndtsen beobachteten Werthe mit den von ihm angegebenen Correctionscoëfficienten für erhöhte Temperaturen versehen. Ob dieselben bei geglühten und ungeglühten Drähten dieselben bleiben, habe ich nicht untersuchen können. Das von mir untersuchte Messing enthielt, wie die in meinem Laboratorio ausgeführte Analyse ergab, 29,8 Proc. Zink und 70,2 Proc. Kupfer.

Schliefslich bemerke ich noch für Diejenigen, welche sich Etalons in der beschriebenen Weise darstellen wollen, dafs es nothwendig ist, das Quecksilber vor dem Gebrauch unter einer Decke von concentrirter Schwefelsäure mit einigen Tropfen Salpetersäure etliche Stunden zu erwärmen, damit alle metallischen Verunreinigungen, so wie der absorbirte Sauerstoff, welche seine Leitungsfähigkeit sehr wesentlich *vergröfsern*, vollständig beseitigt werden.

II. *Ueber Legirungen; von Dr. A. Matthiessen.*

1. Ueber das specifische Gewicht von Legirungen.

Vor dem Beginn einer Untersuchung über die Gesetze der elektrischen Leitungsfähigkeit von Legirungen hielt ich es für nöthig, die specifischen Gewichte derselben zu bestimmen, um darüber Gewiſsheit zu erlangen, ob eine solche Ausdehnung oder Zusammenziehung stattfinden würde, welche man bei Differenzen in Betracht ziehen könnte, die in den Leitungsfähigkeiten gefunden werden möchten.

Es wurden die Metalle zu Legirungen benutzt, welche verhältniſsmäſsig leicht in reinem Zustande und in groſsen Quantitäten erhalten werden könnten. Die Art und Weise der Reinigung war folgende:

1) *Antimon*, nach der Liebig'schen Methode.
2) *Zinn*, käufliches Metall mit Salpetersäure behandelt, das Zinnoxyd mit Holzkohle reducirt.
3) *Cadmium*, käufliches Metall in Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, das Schwefelmetall in Salzsäure gelöst und mit reinem kohlensauren Natron gefällt, daſs kohlensaure Salz erhitzt und theils mit Wasserstoff reducirt, theils mit Holzkohle destillirt.
4) *Wismuth*, käufliches Metall in Salpetersäure gelöst, filtrirt, mit Wasser gefällt und durch Holzkohle reducirt.
5) *Silber* und 6) *Gold*, gereinigt von Johnson, Matthey, Hatton Garden, London.
7) *Blei*, käufliches essigsaures Salz dreimal umkrystallisirt und durch Glühen reducirt.
8) *Quecksilber*, käufliches Metall mit Salpetersäure behandelt, die ganze Masse etwa einen Monat stehen gelassen und von Zeit zu Zeit stark geschüttelt.

Die Menge jeder Legirung betrug 20 Grm.; die beiden

Metalle wurden in den gehörigen Verhältnissen genau ausgewogen und in einem Porcellantiegel zusammengeschmolzen, während ein Gasstrom von oben herab in den Tiegel geleitet wurde, um die Oxydation der Metalle zu vermeiden. Die Legirungen wurden in eine hölzerne Form gegossen, der eine Porcellanplatte als Unterlage diente, welche zuvor berufst war, um das Anhaften des Metalles zu verhüten. Sie waren stets wenigstens dreimal umgeschmolzen und umgegossen, bevor die erste Bestimmung gemacht wurde, dann vor der zweiten Bestimmung wieder umgeschmolzen und ebenso vor der dritten; öfters wurden sie sechs- bis siebenmal umgeschmolzen, weil das Ausgiefsen nicht immer gelang. Um so viel wie möglich der Bildung von inneren Höhlungen (von Krystallisation herrührend) vorzubeugen, wurden die Legirungen sehr schnell abgekühlt und so gegossen, dafs die Dicke des Metalls immer nur etwa 3 bis 4mm betrug.

Die zur Bestimmung des specifischen Gewichts angewandte Methode war die, dafs die Legirungen an einem sehr feinen Platindraht in destillirtes Wasser gehängt wurden, das zuvor ausgekocht und in luftleerem Raume abgekühlt war, um es von absorbirter Luft völlig zu befreien. Diese Methode gab bessere Resultate als jene mit den so genannten Dichtigkeitsfläschchen, wegen der Schwierigkeit, das mit Wasser gefüllte Fläschchen vollkommen trocknen zu können, und zweimal hintereinander das gleiche Gewicht zu erhalten. Die Amalgame, welche flüssig oder nicht genügend hart waren, um sie an einem Platindraht aufhängen zu können, wurden in einer Glasröhre gewogen, an welche ein Platindraht angeschmolzen war. Das Gewicht der Röhre in Luft und Wasser war bei der Temperatur bestimmt, bei der die Versuche angestellt wurden, und es brauchten daher bei der Ausrechnung des spec. Gewichts jene Werthe nur von den gefundenen abgezogen zu werden. Die benutzte Waage war eine Liebrich'sche, welche bei einer Belastung von 100 Grm. in jeder Schale, noch 0,1 Mgr. anzeigte, und beim Wägen der Legirung in Wasser noch

für 0,2 Mgr. einen Ausschlag gab. Die beim Wägen in Wasser anhängenden Luftblasen wurden durch einen sehr weichen Pinsel entfernt; die Legirung wurde so lange damit gebürstet, bis das Gewicht constant blieb.

Bei Ausrechnung der spec. Gewichte wurde das Gewicht des verdrängten Wassers für die beobachtete Temperatur corrigirt, so dafs die Einheit in allen Fällen destillirtes Wasser von 0° C. ist. Ein ähnliche Correction für die Temperatur konnte bei den Legirungen selbst nicht angebracht werden, da die Ausdehnungscoëfficienten derselben nicht bekannt sind. Alle Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reducirt und eine Correction ward angebracht für den Theil des Platindrahtes, der in das Wasser tauchte. Die Länge des eintauchenden Drahtes betrug etwa 60 Millim., welche 8 Mgr. schwer waren, und im Wasser demnach etwa 0,35 Mgr. an Gewicht verlieren würden. Vorausgesetzt nun, wie es in Wirklichkeit auch der Fall war, dafs zuweilen 10 Millim. mehr oder weniger in das Wasser eintauchten, so würde, wenn diese nicht in Berechnung gezogen würden, der Fehler etwa 0,06 Millim. betragen; da aber 0,3 Mgr. in den meisten Fällen nur etwa einen Fehler von 0,001 Proc. des gefundenen spec. Gewichts ausmachen, so kann der auf die angeführte Weise begangene Fehler vernachlässigt werden. Die bei Anrechnung der zu den Legirungen nöthigen Mengen von Metall angewandten Aequivalente waren:

Antimon 122,3 (Dexter, Pogg. Ann. Bd. 100, S. 563), Zinn 58, Cadmium 56, Wismuth 208, Silber 108, Blei 103,7 Quecksilber 100, Gold. 197.

Tabelle I giebt die spec. Gewichte der angewandten reinen Metalle, mit den Temperaturen in Centigraden.

Tabelle II giebt die spec. Gewichte der Legirungen mit den beobachteten Temperaturen [1], sowie die theoretischen spec. Gewichte berechnet nach folgenden Formeln:

1) Bei einigen Legirungen sind die einzelnen Bestimmungen nicht angegeben, da die Werthe von drei aufeinander folgenden Bestimmungen in Folge allzustarker Krystallisation nicht bis auf 0,1 Proc. des spec. Ge-

$$1)\ S = \frac{A + A_1}{v + v_1} = \left(\frac{vs + v_1 s_1}{v + v_1}\right),$$

$$2)\ S = \frac{ns + n_1 s_1}{n + n_1},$$

$$3)\ S = \frac{As + A_1 s_1}{A + A_1};$$

worin S = dem spec. Gewicht der Legirung, v und v_1 die Volumina der angewandten Metalle, n und n_1 die Anzahl der Aequivalente von den Metallen, A und A_1 die Gewichte der einzelnen Metalle, s und s_1 die spec. Gewichte der betreffenden Metalle bedeuten.

Das spec. Gewicht einer jeden Legirung ist nach obigen Formeln berechnet unter der Voraussetzung, dafs die spec. Gewichte der resp. Metalle an dem der Legirung Theil nehmen in dem Verhältnifs 1) ihrer Volumina, 2) ihrer Aequivalente oder 3) ihrer Gewichte. Von diesen Formeln ist in allen Fällen nur die erste die richtige, vorausgesetzt, dafs weder Expansion noch Contraction stattfand; die zweite ist nur dann richtig, wenn die Volumina und Aequivalente der angewandten Metalle in gleichem Verhältnifs zu einander stehen (wie z. B. bei Silber und Gold); die dritte Formel endlich ist nur dann anwendbar, wenn die spec. Gewichte der beiden Metalle gleich sind. Die beiden letzten Berechnungen wurden nur hinzugefügt, weil einige Beobachter mit denselben ihre Resultate verglichen haben.

Aus den Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen specifischen Gewichten geht hervor, dafs die Antimonlegirungen im Allgemeinen ein gröfseres Volumen einnehmen, als das Aggregat der darin enthaltenen Metalle, dafs sie sich ausdehnen, während gewöhnlich die von Wismuth, Silber, Quecksilber und Gold ein kleineres Volumen

wichts übereinstimmten. Es ist daher nur das Mittel von sechs bis zehn Versuchen angeführt. Die mit einem * versehenen Legirungen wurden zweimal bereitet, weil es schien, als ob beim Auswägen der Metalle ein Irrthum stattgefunden hätte, da die Werthe nicht mit den berechneten übereinstimmten, oder doch eine aufsergewöhnliche Abweichung zeigten. Die bei beiden Legirungen gefundenen Zahlen waren jedoch dieselben.

besitzen, sich zusammenziehen. Die Gold-Zinn- und Gold-Blei-Legirungen sind alle aufserordentlich hart und spröde, mit Ausnahme derer, die einen sehr hohen Zinn- oder Blei-Gehalt besitzen. $SnAu_2$ bis Sn_3Au sind nicht krystallinisch und zeigen einen glasigen Bruch. Sn_4Au beginnt krystallinische Structur zu zeigen und hat einen körnigen Bruch. Die übrigen Gold-Zinn-Legirungen sind überaus krystallinisch, und Sn_5Au bis $Sn_{12}Au$ zeigen im Bruch vollkommen ausgebildete Spaltungsflächen der Krystalle.

Die Gold-Blei-Legirungen erscheinen nur an der Oberfläche sehr krystallinisch, während ihr Bruch glasig ist. Die folgenden Legirungen ziehen sich beim Abkühlen sehr stark zusammen, und zwar in dem Grade, dafs das noch im Innern flüssige Metall durch die äufsere erstarrte Kruste hindurchbricht, gröfsere oder kleinere Kugeln bildend; nämlich: alle angeführten Wismuth-Antimon-, Wismuth-Gold- und Wismuth-Silber-Legirungen; die von Wismuth-Zinn nur zum Theil, nämlich von $Bi_{200}Sn$ bis Bi_2Sn, die übrigen dieser Reihe nur sehr gering; von dem Wismuth-Blei nur die von Bi_2Pb bis Bi_4Pb (Bi_2Pb sehr gering) der Rest gar nicht. Aus der Wismuth-Cadmium-Reihe zeigen nur $BiCd_6$ und $BiCd_4$ eine sehr geringe Zusammenziehung.

Schliefslich will ich hier noch meinen besten Dank den HH. Ch. Long, M. Carty und Dr. M. Holzmann aussprechen für ihre Hülfe bei Ausführung der nachfolgend gegebenen Bestimmungen.

Tabelle I.

Metall.	Specifisches Gewicht gefunden bei der 1. Bestimmung.	Temp.	2. Bestimmung (umgeschmolzen).	Temp.	3. Bestimmung (umgeschmolzen).	Temp.	Mittel des spec. Gewichts.	Mittel der Temp.	Bestimmt von:
Antimon	6,715	13°,6	6,713	14°,4	6,710	15°,0	6,713	14°,3	A. Matthiefsen
Zinn	7,293	11 ,5	7,295	12 ,8	7,294	14 ,0	7,294	12 ,8	A. Matthiefsen
Cadmium	8,655	10 ,0	8,657	10 ,2	8,654	11 ,2	8,655	10 ,5	A. Matthiefsen
Wismuth	9,823	12 ,0	9,824	12 ,4	9,823	12 ,4	9,823	12 ,3	Dr. M. Holzmann
Silber [1])							10,468	13 ,2	Dr. M. Holzmann
Blei	11,374	13 ,0	11,380	16 ,5	11,376	11 ,0	11,376	13 ,5	Dr. M. Holzmann
Quecksilber	13,575	14 ,0	13,569	14 ,7	13,574	14 ,8	13,573	14 ,5	Dr. M. Holzmann
Gold	19,261	10 ,0	19,269	15 ,5	19,264	12 ,8	19,265	12 ,8	A. Matthiefsen

1) Mit dem Silber war es nicht möglich übereinstimmende Resultate zu erhalten, obgleich es unter Borax, Chlornatrium, Holzkohle, und im Wasserstoffstrom geschmolzen worden war. Der oben angeführte Werth ist das Mittel aus dreizehn verschiedenen Bestimmungen, welche zwischen 10,424 und 10,511 variirten.

Einige Proben von nicht vollkommen reinem Silber waren mir von Hrn. Ph. Worsley geliehen, der sie in folgender Weise bereitet hatte: Das Silber wurde so stark als möglich erhitzt und vor dem Ausgiefsen mit einem Stab von Holzkohle wohl umgerührt; als Form diente Stahl, eine Barre von 300^{mm} Höhe und 25^{mm} im Geviert bildend. Die gegossene Silberbarre wog etwa 2½ Kilogr. An dem obern Ende war die Barre trichterähnlich eingefallen, der dichteste Theil war etwa ⅓ der Höhe vom Boden entfernt. Von diesem Theil wurden verschiedene Stücke ausgeschnitten, welche sehr gute Resultate gaben. Die gefundenen Werthe waren:

1) 10,504 bei 16°,7. 2) 10,505 bei 17°,2. 3) 10,502 bei 19°,2.

Eine zweite Barre gab ähnliche Zahlen, nämlich:

1) 10,500 bei 24°,5. 2) 10,496 bei 24°,8. 3) 10,492 bei 25°,0.

Tabelle II.

Legirung.	Gefundenes spec. Gew.	Temp.	Mittel.	Temp.	Spec. Gewicht berechnet nach dem Volumen.	Differenz.	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
Antimon-Zinn Reihe (bestimmt von Hrn. Ch. Long).								
Sb_6Sn	6,739 6,739 6,739	16°,1 16 ,3 16 ,2	6,739	16°,2	6,752	—0,013	6,796	6,755
Sb_4Sn	6,748 6,747 6,747	13 ,0 12 ,5 14 ,8	6,747	13 ,4	6,770	—0,023	6,829	6,775
Sb_2Sn	6,781 6,780 6,782	13 ,2 13 ,2 14 ,0	6,781	13 ,5	6,817	—0,036	6,906	6,824
$SbSn$	6,845 6,845 6,843	12 ,7 14 ,0 14 ,7	6,844	13 ,8	6,889	—0,045	7,003	6,900
$SbSn_2$	6,927 6,930 6,931	15 ,6 15 ,6 16 ,2	6,929	15 ,8	6,984	—0,055	7,100	6,996
$SbSn_4$	7,025 7,024 7,021	15 ,9 15 ,4 16 ,0	7,023	15 ,8	7,082	—0,059	7,178	7,094
$SbSn_6$	7,101 7,098 7,100	10 ,0 10 ,8 11 ,0	7,100	10 ,6	7,133	—0,033	7,211	7,143
$SbSn_{10}$			7,140	19 ,0	7,186	—0,046	7,241	7,193
$SbSn_{20}$	7,212 7,204 7,208	18 ,3 18 ,4 18 ,7	7,208	18 ,5	7,234	—0,026	7,266	7,237
$SbSn_{40}$*	7,277 7,278 7,275	19 ,2 19 ,4 19 ,6	7,276	19 ,4	7,262	+0,014	7,280	7,265
$SbSn_{100}$	7,280 7,274 7,283	20 ,0 20 ,0 20 ,0	7,279	20 ,0	7,281	—0,002	7,288	7,282
$SbSn_{200}$	7,288 7,284 7,281	20 ,0 20 ,3 20 ,4	7,284	20 ,2	7,287	—0,003	7,291	7,288
Antimon-Wismuth Reihe (bestimmt von Dr. M. Holzmann).								
Sb_2Bi	7,863 7,866 7,864	8°,2 9 ,6 10 ,4	7,864	9°,7	7,856	+0,008	7,750	8,142

Legirung.	Gefundenes spec. Gewicht.	Temp.	Mittel.	Temp.	Spec. Gewicht berechnet nach dem Volumen.	Differenz.	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
Sb Bi	8,391 8,393 8,392	10°,7 11 ,0 11 ,3	8,392	11°,0	8,385	+0,007	8,268	8,671
$SbBi_2$	8,883 8,886 8,889	13 ,7 14 ,0 14 ,2	8,886	14 ,0	8,888	−0,002	8,786	9,116
$SbBi_4$	9,279 9,274 9,277	11 ,7 12 ,1 12 ,6	9,277	12 ,1	9,272	+0,005	9,201	9,424
$SbBi_6$	9,436 9,435 9,434	9 ,0 9 ,4 9 ,8	9,435	9 ,4	9,433	+0,002	9,379	9,545

Antimon-Blei Reihe (bestimmt von A. Matthiessen).

Legirung.	Gefundenes spec. Gewicht.	Temp.	Mittel.	Temp.	dem Volumen.	Differenz.	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
Sb Pb	8,204 8,199 8,200	14°,5 15 ,6 11 ,0	8,201	13°,7	8,268	−0,067	9,044	8,852
$SbPb_2$	8,992 8,987 8,987	10 ,4 12 ,0 12 ,8	8,989	11 ,7	9,045	−0,056	9,822	9,646
$SbPb_4$	9,808 9,816 9,810	13 ,8 14 ,2 15 ,0	9,811	14 ,3	9,822	−0,011	10,443	10,314
$SbPb_6$*	10,146 10,141 10,144	15 ,2 15 ,5 15 ,5	10,144	15 ,4	10,211	−0,067	10,710	10,610
$SbPb_{10}$	10,588 10,590 10,580	19 ,0 19 ,0 19 ,8	10,586	19 ,3	10,599	−0,013	10,952	10,884
$SbPb_{20}$	10,929 10,927 10,033	19 ,8 19 ,8 20 ,0	10,930	19 ,9	10,952	−0,022	11,154	11,116
$SbPb_{50}$	11,194 11,196 11,193	20 ,3 20 ,5 20 ,8	11,194	20 ,5	11,196	−0,002	11,284	11,268

Zinn-Cadmium Reihe (bestimmt von A. Matthiessen).

Legirung.	Gefundenes spec. Gewicht.	Temp.	Mittel.	Temp.	dem Volumen.	Differenz.	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
Sn_6Cd	7,436 7,432 7,433	11°,8 12 ,6 13 ,6	7,434	12°,7	7,456	−0,022	7,488	7,482
Sn_4Cd	7,491 7,488 7,487	14 ,9 15 ,2 15 ,0	7,489	15 ,0	7,524	−0,035	7,566	7,559

Legirung.	Gefundenes spec. Gew.	Temp.	Mittel.	Temp.	Spec. Gewicht berechnet nach dem Volumen.	Differenz.	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
Sn_2Cd	7,690 7,691 7,689	13°,0 12 ,0 13 ,8	7,690	12°,9	7,687	+0,003	7,748	7,737
$SnCd$	7,900 7,905 7,906	12 ,0 13 ,2 14 ,4	7,904	13 ,2	7,905	+0,001	7,974	7,962
$SnCd_2$	8,136 8,139 8,141	14 ,8 8 ,8 9 ,8	8,139	11 ,1	8,137	+0,002	8,201	8,191
$SnCd_4$	8,336 8,337 8,336	14 ,3 14 ,4 14 ,8	8,336	14 ,5	8,335	+0,001	8,383	8,375
$SnCd_6$	8,432 8,433 8,431	14 ,4 15 ,2 15 ,3	8,432	15 ,0	8,424	+0,008	8,461	8,455
Zinn-Wismuth Reihe (bestimmt von Hrn. M. Carty).								
$Sn_{44}Bi$	7,433 7,440 7,400	20°,0 20 ,0 19 ,8	7,438	19°,9	7,438	0,000	7,350	7,484
Sn_8Bi	7,947 7,940 7,943	20 ,0 20 ,0 20 ,0	7,943	20 ,0	7,925	+0,018	7,575	8,077
Sn_6Bi	8,112 8,111 8,112	13 ,8 14 ,2 14 ,6	8,112	14 ,2	8,071	+0,041	7,655	8,240
Sn_4Bi	8,341 8,337 8,340	16 ,2 12 ,0 13 ,4	8,339	13 ,9	8,305	+0,034	7,800	8,490
Sn_2Bi	8,775 8,771 8,771	12 ,0 12 ,6 13 ,2	8,772	12 ,6	8,738	+0,034	8,137	8,918
$SnBi$	9,179 9,179 9,177	15 ,5 15 ,8 16 ,5	9,178	15 ,9	9,132	+0,046	8,558	9,272
$SnBi_2$	9,435 9,434 9,436	14 ,5 15 ,0 15 ,5	9,435	15 ,0	9,423	+0,012	8,980	9,513
$SnBi_4$	9,612 9,618 9,612	12 ,2 12 ,8 13 ,0	9,614	12 ,7	9,606	+0,008	9,317	9,658
$SnBi_6$	9,675 9,671 9,678	15 ,0 15 ,0 15 ,5	9,675	15 ,2	9,674	+0,001	9,462	9,711

Legirung.	Gefundenes spec. Gewicht.	Temp.	Mittel.	Temp.	Spec. Gewicht berechnet nach dem Volumen.	Differenz.	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
$SnBi_{10}$	9,735 9,739 9,737	19°,9 19 ,8 19 ,7	9,737	19°,8	9,731	+0,006	9,593	9,754
$SnBi_{30}$*	9,775 9,769 9,778	22 ,9 23 ,0 23 ,0	9,774	23 ,0	9,792	−0,018	9,741	9,860
$SnBi_{44}$	9,803 0,803 9,804	22 ,9 22 ,7 22 ,7	9,803	22 ,8	9,801	−0,002	9,767	9,807
$SnBi_{60}$	9,813 9,808 9,812	19 ,0 19 ,0 19 ,0	9,811	19 ,0	9,807	+0,004	9,781	9,811
$SnBi_{90}$	9,811 9,815 9,816	19 ,4 19 ,7 19 ,4	9,814	19 ,5	9,812	+0,002	9,795	9,815
$SnBi_{200}$	9,814 9,816 9,814	18 ,3 18 ,0 18 ,0	9,815	18 ,1	9,818	−0,003	9,810	9,819

Zinn-Silber Reihe (bestimmt von Dr. M. Holzmann).

Legirung.	Gefundenes spec. Gewicht.	Temp.	Mittel.	Temp.	dem Volumen.	Differenz.	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
$Sn_{36}Ag$			7,421	18°,6	7,404	+0,017	7,380	7,450
$Sn_{18}Ag$	7,551 7,550 7,551	18°,9 18 ,8 18 ,7	7,551	18 ,8	7,507	+0,044	7,461	7,592
$Sn_{12}Ag$	7,660 7,667 7,671	18 ,3 18 ,4 18 ,5	7,666	18 ,4	7,603	+0,063	7,533	7,720
Sn_6Ag			7,963	19 ,3	7,858	+0,105	7,747	8,046
Sn_4Ag			8,223	16 ,3	8,071	+0,152	7,929	8,302
Sn_2Ag	8,829 8,830 8,825	13 ,0 13 ,7 14 ,8	8,828	13 ,8	8,543	+0,205	8,352	8,824
$SnAg$	9,507 9,506 9,509	12 ,5 12 ,7 13 ,5	9,507	12 ,9	9,086	+0,421	8,881	9,359
$SnAg_2$	9,955 9,950 9,952	14 ,0 14 ,8 15 ,6	9,953	14 ,8	9,585	+0,368	9,410	9,796

Legirung.	Gefundenes spec. Gewicht.	Temp.	Mittel.	Temp.	Spec. Gewicht berechnet nach dem Volumen.	Differenz.	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
Zinn-Blei Reihe (bestimmt von Hrn. Ch. Long).								
	7,930	14°,5						
Sn_6Pb	7,925	16 ,3	7,927	15°,2	7,948	—0,021	7,877	8,231
	7,926	14 ,8						
	8,192	15 ,5						
Sn_4Pb	8,188	17 ,5	8,188	16 ,0	8,203	—0,015	8,110	8,555
	8,184	15 ,0						
	8,781	16 ,7						
Sn_2Pb	8,779	17 ,5	8,779	17 ,2	8,781	—0,002	8,655	9,221
	8,777	17 ,5						
	9,459	15 ,4						
$SnPb$	9,458	15 ,4	9,460	15 ,5	9,474	—0,014	9,335	9,912
	9,464	15 ,6						
	10,080	14 ,8						
$SnPb^2$	10,077	14 ,8	10,080	14 ,8	10,136	—0,056	10,015	10,484
	10,083	14 ,8						
	10,591	13 ,4						
$SnPb_4$	10,593	14 ,2	10,590	14 ,3	10,645	—0,055	10,560	10,875
	10,587	15 ,2						
	10,814	16 ,0						
$SnPb_6$	10,816	16 ,2	10,815	15 ,6	10,857	—0,042	10,793	11,028
	10,814	14 ,7						
Zinn-Quecksilber Reihe (bestimmt von Dr. M. Holzmann).								
	9,358	9°,5						
Sn_2Hg	9,365	9 ,9	9,362	9°,9	9,282	+0,080	9,387	10,201
	9,364	10 ,2						
	10,373	14 ,0						
$SnHg$	10,370	14 ,2	10,369	14 ,2	10,313	+0,056	10,433	11,268
	10,365	14 ,5						
	11,459	8 ,8						
$SnHg_2$	11,453	10 ,0	11,456	11 ,3	11,373	+0,083	11,480	12,161
	11,456	15 ,0						
Zinn-Gold Reihe (bestimmt von Dr. M. Holzmann).								
	7,444	22°,8						
$Sn_{100}Au$	7,441	22 ,9	7,441	22°,9	7,446	—0,005	7,412	7,687
	7,439	23 ,0						
	7,797	22 ,8						
$Sn_{30}Au$	7,804	22 ,8	7,801	22 ,8	7,786	+0,015	7,680	8,511
	7,802	22 ,8						

Legirung.	Gefundenes spec. Gewicht.	Temp.	Mittel.	Temp.	Spec. Gewicht berechnet nach dem Volumen.	Differenz.	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
	8,123	22°,4						
$Sn_{18}Au$	8,115	22 ,4	8,118	22°,4	8,092	+0,026	7,924	9,194
	8,117	22 ,4						
	8,474	23 ,9						
$Sn_{12}Au$	8,472	23 ,6	8,470	23 ,1	8,452	+0,018	8,215	9,935
	8,463	21 ,7						
	8,927	25 ,0						
Sn_8Au*	8,933	24 ,9	8,931	24 ,6	8,951	−0,020	8,624	10,862
	8,933	23 ,9						
	9,400	24 ,8						
Sn_6Au	9,413	23 ,2	9,405	23 ,7	9,407	−0,002	9,004	11,621
	9,402	23 ,2						
	9,712	23 ,6						
Sn_5Au	9,720	21 ,5	9,715	22 ,4	9,743	−0,028	9,289	12,136
	9,711	22 ,0						
	10,167	23 ,7						
Sn_4Au	10,170	23 ,8	10,168	23 ,7	10,206	−0,038	9,688	12,786
	10,168	23 ,7						
	10,793	23 ,6						
Sn_3Au	10,793	23 ,6	10,794	23 ,7	10,885	−0,091	10,287	13,651
	10,795	23 ,8						
	11,835	14 ,3						
Sn_2Au	11,832	14 ,4	11,833	14 ,6	11,978	−0,145	11,284	14,828
	11,832	15 ,0						
	14,236	14 ,3						
$SnAu$	14,245	14 ,1	14,243	14 ,2	14,028	+0,216	13,279	16,542
	14,250	14 ,1						
	16,370	15 ,4						
$SnAu_2$	16,362	15 ,4	16,367	15 ,4	15,913	+0,454	15,295	17,729
	16,370	15 ,5						
Cadmium-Wismuth Reihe (bestimmt von A. Matthiessen).								
	9,082	11°,8						
Cd_6Bi	9,077	14 ,5	9,079	13°,1	9,067	+0,012	8,819	9,102
	9,077	13 ,1						
	9,193	15 ,1						
Cd_4Bi	9,195	15 ,6	9,195	15 ,5	9,181	+0,014	8,889	9,217
	9,197	15 ,7						
	9,389	14 ,8						
Cd_2Bi	9,386	15 ,0	9,388	15 ,0	9,380	+0,008	9,044	9,414
	9,389	15 ,2						
	9,554	13 ,0						
$CdBi$	9,554	13 ,3	9,554	13 ,4	9,550	+0,004	9,239	9,575
	9,554	13 ,8						

Legirung.	Gefundenes spec. Gewicht.	Temp.	Mittel.	Temp.	Spec. Gewicht berechnet nach dem Volumen.	Differenz.	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
	9,670	15°,4						
$CdBi_2$	9,667	16 ,0	9,669	14°,8	9,668	+0,001	9,434	9,684
	9,671	13 ,0						
	9,735	14 ,8						
$CdBi_4$	9,735	15 ,2	9,737	14 ,7	9,740	−0,003	9,589	9,749
	9,744	14 ,2						
	9,768	15 ,2						
$CdBi_6$	9,765	15 ,5	9,766	15 ,4	9,766	0,000	9,656	9,773
	9,766	15 ,6						

Cadmium-Blei Reihe (bestimmt von Dr. M. Holzmann).

Legirung.	Gefundenes spec. Gewicht.	Temp.	Mittel.	Temp.	dem Volumen.	Differenz.	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
	9,162	13°,4						
Cd_6Pb	9,158	13 ,6	9,160	13°,7	9,173	−0,013	9,044	9,297
	9,161	14 ,0						
	9,355	11 ,4						
Cd_4Pb	9,355	12 ,0	9,353	12 ,0	9,364	−0,011	9,199	9,516
	9,350	12 ,7						
	9,753	14 ,6						
Cd_2Pb	9,754	14 ,7	9,755	14 ,7	9,780	−0,025	9,562	9,963
	9,758	14 ,8						
	10,249	11 ,2						
$CdPb$	10,243	11 ,7	10,246	11 ,7	10,246	0,000	10,015	10,422
	10,246	12 ,1						
	10,654	13 ,0						
$CdPb_2$	10,657	13 ,2	10,656	13 ,4	10,663	−0,007	10,469	10,797
	10,656	14 ,0						
	10,948	8 ,5						
$CdPb_4$	10,949	9 ,0	10,950	9 ,2	10,966	−0,016	10,832	11,052
	10,952	10 ,0						
	11,038	14 ,5						
$CdPb_6$	11,048	14 ,8	11,044	14 ,8	11,088	−0,044	10,959	11,151
	11,045	15 ,1						

Wismuth Silber Reihe (bestimmt von Dr. M. Holzmann).

Legirung.	Gefundenes spec. Gewicht.	Temp.	Mittel.	Temp.	dem Volumen.	Differenz.	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
	9,803	23°,6						
$Bi_{200}Ag$	9,798	23 ,5	9,802	23°,5	9,825	−0,023	9,826	9,825
	9,805	23 ,6						
	9,814	23 ,4						
$Bi_{60}Ag$	9,814	23 ,7	9,813	23 ,6	9,829	−0,016	9,835	9,830
	9,812	23 ,8						
	9,822	22 ,7						
$Bi_{24}Ag$	9,822	23 ,0	9,820	23 ,3	9,836	−0,016	9,848	9,837
	9,819	24 ,0						

Legirung.	Gefundenes spec. Gewicht.	Temp.	Mittel.	Temp.	Spec. Gewicht berechnet nach dem Volumen.	Differenz.	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
	9,833	21°,6						
$Bi_{12}Ag$	9,834	21 ,8	9,836	21°,8	9,848	—0,012	9,873	9,8[illegible]0
	9,839	22 ,0						
	9,858	21 ,0						
Bi_8Ag	9,857	21 ,0	9,859	21 ,0	9,871	—0,012	9,915	9,874
	9,862	21 ,1						
	9,897	15 ,3						
Bi_4Ag	9,898	15 ,3	9,899	15 ,2	9,893	+0,006	9,952	9,897
	9,902	15 ,0						
	9,964	14 ,4						
Bi_2Ag	9,967	14 ,8	9,966	14 ,9	9,949	+0,017	10,038	9,956
	9,968	15 ,4						
	10,066	15 ,7						
Bi Ag	10,069	15 ,7	10,068	15 ,6	10,034	+0,034	10,145	10,043
	10,068	15 ,5						
	10,191	12 ,5						
$Bi\,Ag_2$	10,197	14 ,0	10,197	13 ,2	10,141	+0,056	10,253	10,151
	10,200	13 ,1						
	10,324	15 ,0						
$Bi\,Ag_4$	10,326	15 ,0	10,323	15 ,1	10,249	+0,074	10,339	10,258
	10,320	15 ,3						
Wismuth-Blei Reihe (bestimmt von Hrn. M. Carty).								
	9,843	21°,6						
$Bi_{30}Pb$	9,843	21 ,6	9,844	21°,7	9,845	—0,001	9,873	9,848
	9,846	21 ,8						
	9,840	21 ,6						
$Bi_{24}Pb$	9,848	21 ,5	9,845	21 ,6	9,850	—0,005	9,885	9,855
	9,846	21 ,6						
	9,850	21 ,2						
$Bi_{20}Pb$	9,854	21 ,2	9,850	21 ,3	9,856	—0,006	9,897	9,861
	9,847	21 ,4						
	9,893	20 ,8						
$Bi_{12}Pb$*	9,885	20 ,1	9,887	20 ,6	9,877	+0,010	9,942	9,885
	9,884	20 ,8						
$Bi_{10}Pb$			9,893	19 ,5	9,887	+0,006	9,964	9,897
	9,932	21 ,0						
Bi_8Pb	9,936	21 ,0	9,934	21 ,1	0,902	+0,032	9,996	9,914
	9,935	21 ,3						
	9,974	15 ,0						
Bi_6Pb	9,974	15 ,0	9,973	15 ,0	0,927	+0,046	10,045	9,942
	9,972	15 ,0						

Legirung.	Gefundenes spec. Gew.	Temp.	Mittel.	Temp.	Spec. Gewicht berechnet nach dem Volumen.	Differenz	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
	10,051	9°,9						
Bi_4Pb	10,048	10 ,8	10,048	10°,7	9,974	+0,074	10,134	9,995
	10,046	11 ,5						
	10,231	11 ,9						
Bi_2Pb	10,239	12 ,5	10,235	12 ,5	10,098	+0,137	10,341	10,133
	10,234	13 ,0						
	10,537	13 ,1						
$BiPb$	10,537	13 ,9	10,538	14 ,0	10,290	+0,248	10,599	10,340
	10,539	15 ,0						
	10,954	15 ,0						
$BiPb_2$	10,958	14 ,8	10,956	14 ,9	10,541	+0,415	10,858	10,598
	10,955	14 ,8						
	11,144	12 ,1						
$BiPb_4$	11,140	12 ,8	11,141	12 ,7	10,805	+0,336	11,005	10,857
	11,138	13 ,2						
	11,157	14 ,6						
$BiPb_6$	11,162	14 ,8	11,161	14 ,8	10,942	+0,219	11,154	10,987
	11,165	14 ,9						
$BiPb_8$			11,188	20 ,8	11,026	+0,162	11,203	11,065
$BiPb_{10}$			11,196	20 ,2	11,083	+0,113	11,235	11,116
	11,283	22 ,2						
$BiPb_{24}$	11,273	22 ,5	11,280	22 ,5	11,238	+0,042	11,314	11,256
	11,285	22 ,8						
	11,329	23 ,0						
$BiPb_{100}$	11,333	23 ,0	11,331	23 ,0	11,340	−0,009	11,361	11,344
	11,330	23 ,0						

Wismuth-Gold Reihe (bestimmt von Dr. M. Holzmann).

Legirung.	Gefundenes spec. Gew.	Temp.	Mittel.	Temp.	dem Volumen.	Differenz	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
	9,817	20°,6						
$Bi_{90}Au$	9,869	20 ,8	9,872	21°,0	9,873	−0,001	9,927	9,921
	9,875	21 ,6						
	9,941	21 ,0						
$Bi_{40}Au$	9,942	21 ,1	9,942	21 ,2	9,935	+0,007	10,053	10,041
	9,942	21 ,4						
	10,080	18 ,6						
$Bi_{20}Au$	10,074	18 ,6	10,076	18 ,7	10,046	+0,030	10,273	10,250
	10,073	18 ,8						
	10,452	21 ,0						
Bi_8Au	10,451	21 ,4	10,452	21 ,4	10,360	+0,092	10,972	10,822
	10,453	21 ,8						
Bi_4Au			11,025	23 ,0	10,840	+0,185	11,711	11,631

Legirung.	Gefundenes spec. Gew.	Temp.	Mittel.	Temp.	Spec. Gewicht berechnet nach dem Volumen.	Differenz.	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
Bi_2Au			12,067	16°,0	11,659	+0,408	12,970	12,857
	13,407	16°,3						
	13,401	16 ,5						
$BiAu$	13,401	16 ,7	13,403	16 ,5	12,898	+0,505	14,544	14,416
$BiAu_2$			14,844	16 ,0	14,462	+0,382	16,118	16,003
Silber-Blei Reihe (bestimmt von A. Matthiessen).								
	10,795	15°,5						
Ag_2Pb	10,802	12 ,0	10,800	13°,5	10,746	+0,054	10,771	10,763
	10,802	13 ,0						
	10,927	12 ,5						
$AgPb$	10,922	14 ,4	10,925	13 ,8	10,894	+0,031	10,922	10,913
	10,926	14 ,5						
	11,049	12 ,0						
$AgPb_2$	11,055	12 ,0	11,054	12 ,5	11,048	+0,006	11,073	11,065
	11,057	13 ,4						
	11,150	18 ,0						
$AgPb_4$	11,146	18 ,2	11,144	18 ,2	11,175	−0,031	11,194	11,190
	11,138	18 ,5						
$AgPb_8$			11,196	21 ,0	11,263	−0,067	11,275	11,271
	11,289	22 ,0						
$AgPb_{20}$	11,279	22 ,0	11,285	22 ,2	11,327	−0,042	11,333	11,331
	11,286	22 ,7						
	11,339	20 ,5						
$AgPb_{50}$	11,333	20 ,6	11,334	20 ,6	11,355	−0,021	11,358	11,358
	11,330	20 ,8						
Silber-Gold Reihe (bestimmt von A. Matthiessen).								
	11,761	11°,4						
Ag_6Au	11,757	13 ,5	11,760	13°,1	11,715	+0,045	11,726	12,519
	11,763	14 ,3						
	12,252	14 ,2						
Ag_4Au	12,260	15 ,0	12,257	14 ,7	12,215	+0,042	12,227	13,223
	12,260	15 ,0						
	13,436	12 ,2						
Ag_2Au	13,429	15 ,0	13,432	14 ,3	13,383	+0,049	13,400	14,644
	13,430	15 ,6						
	14,862	11 ,3						
$AgAu$	14,876	13 ,0	14,870	13 ,0	14,847	+0,023	14,866	16,150
	14,871	14 ,6						
	16,349	11 ,0						
$AgAu_2$	16,360	13 ,4	16,354	13 ,0	16,315	+0,039	16,333	17,372
	16,354	14 ,7						

Legirung.	Gefundenes spec. Gewicht.	Temp.	Mittel	Temp.	Spec Gewicht berechnet nach dem Volumen	Differenz.	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
	17,536	11°,0						
Ag Au_4	17,540	12 ,8	17,540	12°,3	17,493	+0,047	17,506	18,205
	17,541	13 ,2						
	18,046	11 ,0						
Ag Au_6	18,036	11 ,8	18,041	13 ,1	17,998	+0,043	18,008	18,528
	18,042	16 ,4						

Blei-Quecksilber Reihe (bestimmt von A. Matthiefsen).

Legirung.	Gefundenes spec. Gewicht.	Temp.	Mittel	Temp.	dem Volumen	Differenz.	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
	11,976	15°,4						
Pb_2 Hg	11,982	16 ,2	11,979	15°,9	12,008	—0,029	12,108	12,091
	11,978	16 ,2						
	12,482	15 ,5						
Pb Hg	12,483	16 ,0	12,484	15 ,7	12,358	+0,126	12,475	12,455
	12,488	15 ,5						
	12,815	14 ,8						
Pb Hg_2	12,816	15 ,5	12,815	15 ,5	12,734	+0,081	12,841	12,823
	12,814	16 ,3						

Blei-Gold Reihe (bestimmt von A. Matthiefsen).

Legirung.	Gefundenes spec. Gewicht.	Temp.	Mittel	Temp.	dem Volumen	Differenz.	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
	11,847	22°,4						
Pb_{20} Au	11,837	23 ,6	11,841	23°,3	11,794	+0,047	11,752	12,060
	11,839	23 ,8						
	12,279	19 ,0						
Pb_{10} Au	12,273	19 ,5	12,274	19 ,4	12,171	+0,103	12,093	12,635
	12,269	19 ,8						
	12,442	21 ,4						
Pb_8 Au	12,449	21 ,6	12,445	21 ,6	12,346	+0,099	12,253	12,890
	12,443	21 ,8						
	12,741	21 ,6						
Pb_6 Au	12,733	21 ,2	12,737	21 ,3	12,618	+0,119	12,503	13,273
	12,737	21 ,2						
	13,302	22 ,2						
Pb_4 Au	13,308	22 ,2	13,306	22 ,1	13,103	+0,203	12,954	13,916
	13,308	22 ,0						
	14,469	14 ,2						
Pb_2 Au	14,467	14 ,2	14,466	14 ,3	14,210	+0,256	14,006	15,219
	14,463	14 ,6						
Pb Au			15,603	14 ,5	15,546	+0,057	15,320	16,544
	17,006	14 ,4						
Pb Au_2	17,017	14 ,6	17,013	14 ,3	16,832	+0,181	16,635	17,621
	17,015	14 ,0						

III. *Ueber eine neue Art elektrischer Ströme; von G. Quincke.*

Zweite Abhandlung.

Im 107. Bande dieser Annalen habe ich die elektrischen Ströme beschrieben, welche entstehen, wenn Flüssigkeiten durch irgend welche poröse Körper strömen. Es ergab sich dabei, dafs besonders destillirtes Wasser diese elektrischen Ströme sehr deutlich zeigte und dafs bei Anwendung dieser Flüssigkeit und Platten aus gebranntem Thon die elektromotorische Kraft proportional dem Drucke war, der das Wasser durch die Thonwand hindurchtrieb. Die Gröfse und Dicke der angewandten Thonwand, so wie die durchgeflossene Wassermenge wurden ohne Einflufs auf die Gröfse der elektromotorischen Kraft gefunden.

Ich werde im Folgenden die Resultate der weiteren Untersuchung mittheilen, durch welche ich besonders den Einflufs der Substanz des Diaphragma's auf die Gröfse der elektromotorischen Kraft festzustellen gesucht habe. Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Paragraphen der ersten Abhandlung und die Figuren auf die Taf. I des 107. Bandes dieser Annalen.

---

25. Bei den früheren Versuchen war Platinschwamm zwischen Seidenplatten als Diaphragma angewandt worden, und es konnten daher möglicher Weise die beobachteten Ströme von der Seide und nicht von dem Platin herrühren. Um diesen Einwand zu beseitigen wurden mit einer feinen Nähnadel Löcher so nahe aneinander wie möglich in dünnes Platinblech gebohrt, und später auf einem polirten Ambofs mit einem platten Hammer wieder zugeklopft, so dafs kreisförmige Siebe aus Platinblech von etwa 8^{mm} Durchmesser mit äufserst feinen Löchern entstanden. An diese Siebe wurden Platindrähte genietet, die so ent-

standenen Elektroden auf die gewöhnliche Weise mit concentrirter Schwefelsäure und destillirtem Wasser gereinigt, und mittelst Siegellack an die Enden einer Glasröhre von 6,8^{mm} Durchmesser und 25^{mm} Länge gekittet, in welche frisch bereiteter Platinschwamm so fest wie möglich eingedrückt worden war. An das so gebildete Diaphragma wurden dann Glasröhren von demselben Durchmesser angekittet, in welche Platindrähte mit angenieteten Platinblechen eingeschmolzen waren, und es konnten also entweder diese Elektroden oder die Platinsiebe mit dem Multiplicator in Verbindung gesetzt werden. Der so vorgerichtete Apparat wurde dann in der gewöhnlichen Weise vor den Wasserwindkessel des Druckapparates (C Fig. 5) geschraubt.

Bei 2000^{mm} Druck und 20°,4 C. flossen in der Minute etwa 22^{gr} destillirtes Wasser durch den Apparat. Es zeigte sich, wie immer, ein elektrischer Strom im Sinne der Flüssigkeitsströmung und zwar betrug die Ablenkung am Spiegel-Multiplicator (§. 9) 142,8 oder 24,6 Scalentheile, je nachdem die siebförmigen oder die äufseren Platinelektroden mit demselben verbunden waren.

Versucht man aber diesen elektrischen Strom durch den Zweigstrom eines gewöhnlichen hydroelektrischen Stromes, etwa einer Daniell'schen Kette zu compensiren, um nach der Poggendorff'schen Methode (§. 15) die elektromotorische Kraft des Diaphragmaapparates zu bestimmen, so findet man schon bei geringen Stromintensitäten des Hauptstromes eine bedeutende Ablenkung am Multiplicator, indem der Zweigstrom der Daniell'schen Kette statt zur Compensation des elektrischen Stromes im destillirten Wasser verwandt zu werden, direct durch die Substanz des Diaphragmas, den Platinschwamm, fliefst, und wegen des verhältnifsmäfsig geringen Widerstandes des Stromzweiges eine bedeutende Intensität besitzt. Dieser Umstand wird um so deutlicher hervortreten, wenn man die inneren Elektroden, die Platinsiebe, zur Ableitung nach dem Multiplicator benutzt, wenn also der Zweigstrom gar keinen schlechten Leiter, wie destillirtes Wasser zu durchfliefsen

hat, und es wird dadurch jede Messung der elektromotorischen Kraft an einem solchen Apparate vereitelt. Man kann auch nicht einmal die Vertheilung der Ströme in dem Platindiaphragma berechnen und so durch Rechnung zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft gelangen, weil der Platinschwamm durch das strömende Wasser zusammengedrückt wird, und seinen Widerstand ändert.

Aus diesem Grunde war ich bei der Bestimmung der elektromotorischen Kräfte in der Wahl der Substanz des Diaphragmas leider auf solche Stoffe beschränkt, die an und für sich schlechte Leiter der Elektricität sind.

26. Aber selbst in den Fällen, wo die Substanz des Diaphragmas ein schlechter Leiter der Elektricität war, zeigten sich die früher angewandten Apparate nicht immer ausreichend, genaue Werthe der elektromotorischen Kraft zu geben, indem die erhaltenen Zahlen immer zu kleine Werthe haben, besonders merklich in den Fällen, wo die Poren des Diaphragmas, wie z. B. bei Seide, weit sind und der Widerstand, den der elektrische Strom im Diaphragma selbst zu überwinden hat, im Verhältnifs zu dem der ganzen Leitung gering ist.

Ein Beispiel wird diefs deutlicher machen. Es wurden von sogenannter Seidewand, einem sehr dichten Gewebe aus reiner ungefärbter Seide, die mehrfach mit heifsem destillirten Wasser ausgewaschen und getrocknet worden war, 15 bis 20 Lagen auf einander gelegt und mit reiner ebenfalls in destillirtem Wasser gewaschener Nähseide am Rande zusammengenäht, so dafs Päckchen von etwa 3^{mm} Dicke und 30^{mm} Durchmesser gebildet wurden. Mehrere solcher Päckchen wurden dann mit feinem Siegellack am Rande untereinander verkittet und noch warm mittelst eines Schraubstockes zusammengeprefst, so dafs die Lagen sehr nahe an einander sich befanden. Das so erhaltene Diaphragma wurde dann zwischen 2 Glasröhren gekittet, wie ich sie früher (§. 1. Fig. 1) beschrieben habe, wo die Platinplatten *A* und *B* möglichst nahe am Diaphragma sich befinden, um diesseits und jenseits, oder wie ich in der Folge sagen will,

auf der Berg- und Thalseite des Diaphragmas den elektrischen Strom zum Multiplicator abzuleiten.

An einem solchen Apparate, wo das Diaphragma aus 62 Lagen Seidewand bestand, bestimmte ich dann nach der Poggendorff'schen Methode in der früher (§. 15) angegebenen Weise die elektromotorische Kraft, während der Widerstand des den Multiplicator enthaltenden Zweiges 3 (Fig. 7) bedeutend geändert wurde. In der folgenden Tabelle sind diese Widerstände, welche aufser dem Diaphragmaapparate selbst in den Multiplicatorkreis, und zwar in den Zweig 3 eingeschaltet wurden, mit W' und W'' in der mit W bezeichneten Columne angegeben.

W' ist der Widerstand eines weiten mit destillirtem Wasser gefüllten Diaphragmaapparates, von der in Fig. 2 §. 1 dargestellten Form, in welchen eine Thonplatte von 4^{mm} Dicke eingekittet war; W'' der Widerstand eines ebenfalls mit destillirtem Wasser gefüllten Glasröhrchens von $2^{mm},7$ Durchmesser und 85^{mm} Länge, welches zwei mit destillirtem Wasser gefüllte Röhren eines Diaphragmaapparates von der Form (Fig. 2) verband. Eine directe Messung dieses Widerstandes W'' ergab ihn 10,26 Mal gröfser als den ursprünglichen Widerstand des Multiplicatorkreises.

Die erste Columne der folgenden Tabelle giebt die No. der Beobachtung, die zweite die Zeit der Ablesung in Stunden vom Füllen des Apparates an gerechnet, die dritte mit s überschriebene Columne die Ablenkung der Tangentenbussole, bei welcher keine Ablenkung am Multiplicator zu bemerken war. Diesem Werthe von s ist die elektromotorische Kraft [1]) des Diaphragmaapparates proportional. Unter σ steht die Ablenkung des Spiegelmultiplicators, wenn

1) Der Widerstand der Silberspiralen (§. 16), von deren Ende der Zweigstrom abgeleitet wurde, war derselbe wie früher, doch war die Tangentenbussole etwas anders aufgestellt worden, so dafs jetzt die gesuchte elektromotorische Kraft e (§. 22) bei allen folgenden Versuchen

$$e = 0,0038792 9\, s \,.\, D$$

ist, wo s die an der Tangentenbussole abgelesenen Scalentheile und D die elektromotorische Kraft einer Daniell'schen Kette bezeichnet.

der Diaphragmaaparat allein wirksam war, und der elektrische Strom nur die Zweige 3 und 2 (Fig. 7) durchflofs, so dafs sich aus s und σ auf den Widerstand des Multiplicatorkreises schliefsen läfst. p giebt den Druck in Millimetern Quecksilber, der das Wasser durch das Seidendiaphragma hindurchprefste, m die in der Minute hindurchgeflossene Wassermenge. In der siebenten Columne ist die Temperatur angegeben und unter s_r die für Atmosphärendruck (760^{mm} Quecksilber bei 0° C.) berechneten Werthe von s, unter der Voraussetzung, dafs die elektromotorische Kraft proportional dem Drucke wächst.

No	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	W	s_r
	h			mm	gr	°		
1	0,25	171,1	67,9	1026	162,5	16,60		126,4
2	44,25	123.5	47,8	1041	101,7	14,87		90,2
3		124.0	22,8	1030			W'	91,5
4	46	145,9	46,1	1030		15,28		107,6
5		41,6	17,7	1030	100	15,79	W''	30.7
6		132,7	42,4	1030				97,9

$2r = 24^{mm}$ $d = 9^{mm}$.

Man sieht aus diesen Messungen, dafs die Werthe von s bei sehr grofsen Widerständen viel zu klein ausfallen, während bei mäfsigen Widerständen, wie in No. 3 dieselben Zahlen für die elektromotorische Kraft erhalten werden.

Es erklärt sich diefs nur dadurch, dafs die Flüssigkeit im Diaphragma selbst eine Nebenschliefsung bildet, so dafs nicht alle Elektricität durch den Multiplicator strömt, und zwar wird um so weniger durch denselben fliefsen, je weniger Widerstand der elektrische Strom im Diaphragma selbst im Verhältnifs zu dem Gesammtwiderstande zu überwinden hat. Man wird deshalb den Widerstand des Diaphragmas selbst sehr grofs, die Poren also so eng wie möglich zu machen haben. Aufserdem müssen der Widerstand des Multiplicatorkreises möglichst klein gemacht, und die Platinelektroden möglichst nahe an das Diaphragma gelegt werden, da hauptsächlich der Widerstand des destillirten Wassers in Betracht kommt, gegen welchen der Widerstand des Multiplicatordrahtes selbst verschwindet.

27. Es wurde deshalb das Diaphragma, wenn die angewandte Substanz es erlaubte, aus so feinem Pulver gestopft, dafs die einzelnen Theilchen von dem angewandten Seidenzeuge, noch gerade zurückgehalten wurden, und statt der Platinbleche wurden Netze, die aus sehr feinem Platindraht gehäkelt waren, angewendet. Diese Netze wurden auf die gewöhnliche Weise mit concentrirter Schwefelsäure und destillirtem Wasser gereinigt, in einer reinen Alkoholflamme geglüht, und dann zwischen das Diaphragma und Glasröhren von der Form Fig. 1 gekittet, so dafs ein Ende des Platindrahtes aus der Siegellackkittung hervorragte und mit dem Multiplicator verbunden werden konnte. In den Glasröhren fehlten dann die eingeschmolzenen Platindrähte. Die netzförmigen Platinelektroden befanden sich dicht an den Enden des Diaphragmas, und gestatteten dem Wasser mit Bequemlichkeit den Durchgang. Die folgenden Messungen sind, wo es nicht anders angegeben ist, alle mit diesen netzförmigen Platinelektroden angestellt, und, da die angewandte Flüssigkeit destillirtes Wasser war, so wurden auch durch das Bespülen keine die Messung störenden Ungleichartigkeiten hervorgerufen.

28. Es gelingt selten die Stromstärke des Hauptstromes und den Werth von s so zu treffen, dafs am Multiplicator wirklich keine Ablenkung erfolgt, sobald man den Multiplicatorkreis schliefst, indem bald die gesuchte elektromotorische Kraft des Diaphragmaapparates, bald der Zweigstrom das Uebergewicht haben wird. Es läfst sich jedoch leicht eine Correction an dem beobachteten Werthe von s anbringen, wenn man die Ablenkung γ am Multiplicator beobachtet, die positiv oder negativ gerechnet wird, je nachdem die Ablenkung im Sinne der gesuchten elektromotorischen Kraft e, oder im Sinne des Zweigstromes ist.

Bezeichnet σ die Ablenkung am Multiplicator, wenn nur die elektromotorische Kraft e wirkt und durch den Stromzweig I (Fig. 7) kein Strom fliefst, die Kette K also geöffnet ist, so ist

$$A'\sigma = \frac{e}{w_2 + w_3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\alpha),$$

wenn A' eine von der Einrichtung des Multiplicators abhängige Constante und w_2 und w_3 den Widerstand der Zweige 2 und 3 (Fig. 7) bezeichnet. Wird jetzt die Kette K geschlossen. so geben die Kirchhoff'schen Sätze die früher (§. 15) mit (5) bezeichneten Gleichungen

$$\left.\begin{array}{c} i_2 w_2 + i_3 w_3 = e \\ i_1 - i_3 = i_2 \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5).$$

Es ist nun

$$i_3 = A'\gamma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (b)$$

und da dieser Werth immer sehr klein ist, so wird ohne merklichen Fehler

$$i_2 = i_1 = As \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (c)$$

gesetzt werden können, wo s die an der Tangentenbussole abgelesenen Scalentheile und A eine von der Einrichtung der Tangentenbussole abhängige Constante ist.

In der Gleichung a läfst sich ferner der Werth von w_2 gegen den von w_3 vernachlässigen, so dafs man erhält

$$w_3 = \frac{e}{A'\sigma}$$

und diesen Werth, so wie den von i_3 und i_2 in die Gleichung $5a$ eingesetzt, giebt

$$A s w_2 + \frac{\gamma}{\sigma} e = e$$

oder

$$e = A w_2 \frac{\sigma}{\sigma - \gamma} s \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (d).$$

$A w_2$ ist aber die Constante (in dieser Abhandlung $0{,}00387929\,D$) mit der s zu multipliciren ist, um e in Einheiten der elektromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette ausgedrückt zu erhalten, und die in der früher (§. 22) angegebenen Weise bestimmt werden kann, so dafs der beobachtete Werth von s nur mit $\frac{\sigma}{\sigma - \gamma}$ zu multipliciren ist.

Die folgenden Tabellen enthalten schon die corrigirten Werthe von s, da der Correctionsfactor wegen der kleinen Werthe von γ immer sehr nahe $= 1$ war.

In vielen Fällen genügte natürlich nicht ein Daniell'sches Element als Kette K in dem Stromzweig 1, und es wur-

den daher sehr oft mehrere Grove'sche Elemente angewandt, die, sobald man sehr starke Salpetersäure anwandte und die Flüssigkeiten in denselben täglich erneuerte, einen sehr constanten Strom gaben.

29. Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen an einem Diaphragma aus 120 Lagen *Seidewand*, das in derselben Weise wie das in §. 26 beschriebene erhalten worden war. Die Bezeichnungen der Columnen sind dieselben wie dort.

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	s_r
	h			mm	gr	0	
1	0	272,1	338	1056	100	7,92	195,8
2	0,4	415,5	314,2	1061	123	7,75	297,6
3	22,4	319,0	267,2	1048	124,7	9,67	231,4
4	22,65	316,3	213,4	1044	125,3	9,63	230,2
5	23	318,0	216,1	1053	121,4	9,53	229,5
6	23,5	317,3	231,7	1040	115,3	10,01	231,9
7	71,25	293,6	223,9	1054	120	12,24	211,6
8	71,50	301,3	216,7	1055	115,3	12,08	217,0

Die Seide wurde, obwohl die Temperatur nicht hoch war, von dem Wasser angegriffen, denn das durchgeflossene Wasser zeigte einen eigenthümlichen alkalischen Geschmack. Es ist also möglich, dafs die Abnahme der elektromotorischen Kraft in der Zersetzung der Seide ihren Grund hat. Man sieht aber, welchen Einflufs die Gestalt des Apparates auf die Bestimmung von s_r hat, indem jetzt viel gröfsere Werthe als in §. 26 erhalten wurden. Möglich ist es freilich, dafs bei einem Diaphragma aus dichterem Seidenzeuge als dasjenige war, welches mir zu Gebote stand, noch gröfsere Werthe erhalten werden können.

30. Man könnte nun meinen, wenn bei dem Seidendiaphragma die Werthe der elektromotorischen Kraft so von der Einrichtung des Diaphragmaapparates afficirt werden, dafs auch bei den Platten aus *gebranntem Thon* mit Apparaten aus Platinnetzwerk gröfsere Werthe von s erhalten werden würden. Bedenkt man aber, dafs die Poren eines solchen Thondiaphragmas äufserst eng sind und die Hauptwiderstände ausmachen, und dafs sich aus §. 13 kein Unterschied bei An-

wendung von Apparaten verschiedener Einrichtung ergeben hatte, so wird man das Unwahrscheinliche dieser Ansicht einsehen, was denn auch durch die folgenden Versuche bestätigt worden ist.

Es wurden aus derselben gröfseren Thonplatte 2 kleinere Scheiben von 4^{mm} Dicke geschnitten, und diese in 2 Apparate gekittet, von denen der erste netzförmige Platinelektroden, der zweite die Form (Fig. 1) hatte. Der Durchmesser des ersten Apparates war $21,6^{mm}$, der des zweiten $23^{mm},4$. Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen an diesen beiden Apparaten, auf welche sich die unteren Indices der Buchstaben beziehen.

Bei den mit einem * bezeichneten Versuchen Nr. 1, 4, 6, 8, 9 wurde nur das Verhältnifs der elektromotorischen Kraft beider Apparate bestimmt, nach der im §. 11 angegebenen Methode, und es bedeuten die unter σ_1 und σ_2 bei diesen Versuchen angegebenen Zahlen die in jenem Paragraphen mit $s_{,}$ und $s_{,,}$ bezeichneten am Spiegelmultiplicator abgelesenen Ablenkungen. Die letzte Columne enthält dann das aus diesen Werthen nach der Gleichung 4 (§. 11) berechnete Verhältnifs der elektromotorischen Kräfte beider Apparate $\frac{E_1}{E_2}$. Bei den Bestimmungen nach der Poggendorff'schen Methode ist diefs Verhältnifs direct durch das Verhältnifs $\frac{s_1}{s_2}$ gegeben.

No	Zeit	s_1	s_2	σ_1	σ_2	p	m_1	m_2	Temp.	$\frac{E_1}{E_2}$
	h					mm	gr	gr	o	
1*	0,5			85,4	11,1	1063	0,447	0,426	14,75	1,299*
2	0,75	91,2	91,2	105,0	75,1	1059	0,475		14,75	1
3	19	92,9	86,3	88,4	74,4	1070	0,452	0,412	12,80	1,076
4*	19,5			81,3	0,8	1070	0,474	0,430	13,65	1,020*
5	25,5	121,5	123,7	100,4	61,3	1069			12,64	0,982
6*	25,75			73,4	— 1,7	1069	0,416	0,396	12,64	0,977*
7	48	131,4	126,9	137,9	60,3	1071			13,05	1,039
8*	48,5			122,6	— 1,4	1073	0,377	0,376	12,60	0,977*
9*	240,5			60,5	— 5,0	1067			9,78	0,847*
10	240,75	85,4	79,1	52,5	74,6	1067	0,348	0,370	9,78	1,079

Vor den Versuchen Nr. 3, 5 und 7 war 3^h, 3^h und 6^h destillirtes Wasser durch die Diaphragmen getrieben worden,

ohne dafs die Elektroden der Apparate mit einander in metallischer Verbindung standen.

Man sieht daraus, dafs die elektromotorischen Kräfte beider Apparate nicht mehr von einander abweichen, als die Bestimmungen an Apparaten von genau derselben Construction. Die folgende Tafel giebt zugleich die auf Atmosphärendruck reducirten Werthe von s_1 und s_2.

No.	s_{1r}	s_{2r}	σ_1	σ_2	Temp.
2	65,44	65,44	105,0	75,1	14°,75
3	65,98	61,30	88,4	74,4	12,80
5	86,36	87,94	100,4	61,3	12,64
7	93,24	90,05	137,9	60,3	13,05
10	60,82	56,33	52,5	74,6	9,78

Dafs bei dem Apparat 1 das gröfsere Maximum der elektromotorischen Kraft gefunden wurde, ist Zufall, denn Nr. 5 giebt z. B. einen gröfseren Werth für den Apparat 2, und es ist leicht möglich, dafs der letztere Apparat zu einer andern Zeit ein noch gröfseres Maximum als 93,24 gehabt hat.

31. Um zu sehen, ob verschiedene Sorten von gebranntem Thon verschiedene Werthe geben, wurden auch einige Beobachtungen an Platten aus Berliner Porcellanmasse gemacht, von denen die einen nur ganz schwach verglüht, die anderen einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt gewesen waren, so dafs sie aber noch dem Wasser den Durchgang verstatteten. Als Elektroden wurden Platinnetze angewandt.

Bei schwach *verglühter Porcellanmasse* erhielt ich folgende Zahlen:

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	s_r
1	0h,25	70,3	54,5	1047mm	0gr,214	8°,94	51,02
2	20	53,7	53,9	1062	0,207	8,38	38,43

$2r = 21^{mm},5 \quad d = 3^{mm},740.$

Bei der *stark verglühten Porcellanmasse* dagegen an einer etwas dünneren Platte

$2r = 21^{mm},5 \quad \delta = 3^{mm},104.$

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	s_r
	h			mm	gr	°	
1	0		26,8	1037	0,676	11	
2	23,75	71,2	50,0	1057	0,669	11,59	51,21
3	28,75	71,6	54,6	1071	0,523	9,40	50,81
4	43,5	65,8	63,2	1075	0,433	10,66	46,54

Man sieht wie die letztere Platte sich schwerer verstopft als die erstere, und auch langsamer ihre elektromotorische Kraft sinkt. Die Beobachtungen an der schwach geglühten Platte zeigen zu gleicher Zeit, dafs das destillirte Wasser etwas von der Thonplatte aufgelöst haben mufs, wodurch die Leitungsfähigkeit erhöht wurde, indem die Werthe von δ in beiden Beobachtungen fast denselben Werth haben, während doch in Nr. 2 die elektromotorische Kraft weit kleiner ist.

Diefs tritt auch bei den Beobachtungen 3 und 4 an der anderen Platte recht deutlich hervor, wo der kleineren elektromotorischen Kraft sogar die gröfsere Ablenkung am Multiplicator entspricht.

Man kann dann die elektromotorische Kraft wieder dadurch erhöhen, dafs man längere Zeit Wasser durch den Apparat strömen läfst, welches die Salzlösung verdrängt, und das Diaphragma auswäscht.

32. Ich habe diese Erscheinungen besonders bei einem Diaphragma aus *Asbest* verfolgt, einer Substanz von sehr geringer Löslichkeit, bei der aufserdem wegen der weiteren Poren des Diaphragmas das durchströmende Wasser leichter die Salzlösung entfernte. Der angewandte Asbest war mehrfach mit destillirtem Wasser ausgekocht und ausgewaschen worden, um alle löslichen Theile zu entfernen. Die festeren Theile, bei denen die Fasern noch aneinander hafteten, wurden herausgesucht und in einem reinen Platintiegel über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geglüht. Nach dem Erkalten wurden sie mit starker weifser Nähseide zu einem conischen Bündel von etwa 72^{mm} Länge und 17^{mm} Durchmesser zusammengeschnürt, welches mit Siegellack in

eine weitere Glasröhre und dann zwischen 2 Diaphragmaröhren von der Form (Fig. 2) gekittet wurde. Das Wasser trat an der breiteren Basis in das Asbestbündel ein, drückte es also noch fester in die Siegellackkittung und verengerte so allmählich die Poren. Die folgende Tafel giebt einen Theil der Beobachtungen an diesem Diaphragma.

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	s_r
	h			mm	gr	°	
1	0	116,2	49,9[1]	2028	13,43	20,58	43,70
2	15,25	126	57,2[1]	2031	14,13	21,70	47,31
3	47,5	124	297,1	2027	13,24	23,41	46,68
4	48	124,6	265,8	2029	13,57	23,65	46,86
5	107,5	119,3	350,0	2031	12,69	25,72	44,92
6	108,25	119,9	242,8	2023	12,52	25,66	45,24
7	152,25	117,5	222,1	2025	12,62	24,00	44,27
8	152,50	126,3	195,7	2023	12,19	23,95	47,64
9	153,75	134,4	197,7	2040	11,52	24,10	50,27
10	175	132,8	225,1	2031	10,83	21,10	49,69
11	176	152,2	179,9	2024	10,54	21,12	57,15
12	1090	54,2	121	1069	3,19	15,48	38,53

Man sieht daraus deutlich, wie immer durch längeres Stehen die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit zu- und die elektromotorische Kraft des Apparates abnimmt, und wie die letztere durch das Durchströmen des destillirten Wassers sofort erhöht wird. Als der Apparat über einen Monat unbenutzt gestanden hatte (zwischen Beobachtung 11 und 12) konnte jedoch die elektromotorische Kraft nicht wieder durch Auswaschen des Diaphragmas auf ihren früheren Werth gebracht werden.

33. Die elektrischen Ströme welche auftreten, wenn destillirtes Wasser durch thierische Membranen geprefst wird, sind aufserordentlich schwach und können nur mit sehr empfindlichen Multiplicatoren beobachtet werden. Die folgende Tabelle giebt die Beobachtungen an einem Stücke frischer *Harnblase vom Schwein*, die zwischen zwei Röhren von der Form (Fig. 1) gekittet worden war.

1) Bei diesen beiden Beobachtungen hatte der Multiplicator eine Nebenschliefsung.

$2r = 24^{mm}$ $d = 2{,}5^{mm}$

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	s_r
	h			mm	gr	°	
1	0,5	10,5	12,7	2038	2,018	23,75	3,931
2	33	10,1	36,4	2027	0,959	23,7	3,802
3	53	8,4	38,3	2008	1,922	21,7	3,190

Bei dem Versuche Nr. 3 war schon durch den Geruch die beginnende Fäulnifs der Membran zu erkennen.

34. Von derselben Ordnung, wie bei thierischen Membranen, ist die elektromotorische Kraft bei Diaphragmen aus Elfenbein, wenn auch hier wegen des geringeren Leitungswiderstandes die elektrischen Ströme leichter zu beobachten sind. Eine genaue Bestimmung derselben war aber deshalb nicht ausführbar, weil das destillirte Wasser das Elfenbein, welches in Form von Sägespänen in ein an den Enden mit Seidenplatten verschlossenes Glasrohr fest eingedrückt war, angriff und auflöste. In der durchgeflossenen Flüssigkeit, die eine bräunliche Färbung und einen süfslichen Geruch und Geschmack zeigte, liefsen sich Kalksalze nachweisen, so dafs vielleicht auch diesem Umstande die geringe elektromotorische Kraft zugeschrieben werden mufs. Das Diaphragma von 23^{mm} Durchmesser und 34^{mm} Länge wurde zwischen 2 Glasröhren von der Form Fig. 2 gekittet, und wenn auch die Platinelektroden nicht direct von der Flüssigkeit bespült wurden, so traten doch stets so grofse Ungleichartigkeiten auf, dafs die Zahlen der folgenden Tafel nur als Annäherungen zu betrachten sind.

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	s_r
	h			mm	gr	°	
1	0	10,94	48,5	1050	66,4	16,7	7,92
2	0,25	11,04	41,5	1049	62	16,56	8,00

Ich bemerke hierbei, dafs diese Messungen im Sommer angestellt wurden, wo das feuchte Sägemehl des Elfenbeins leicht in Fäulnifs übergeht. Ein halbes Jahr früher hatte ich mit Diaphragmen von frischem Sägemehl viel bedeutendere Ablenkungen am Multiplicator erhalten. Auch aus Faraday's Untersuchungen scheint hervorzugehen, dafs

sich nicht alles Elfenbein gleich verhält, indem eine Elfenbeinröhre durch längeren Gebrauch die Eigenschaft erlangte, den durch sie vom Dampf hindurchgetriebenen Wassertheilchen die Fähigkeit zu nehmen, feste Körper zu elektrisiren, welche in den Dampfstrahl gehalten wurden [1]).

35. Während diese organischen Stoffe nur schwache elektromotorische Kraft zeigen, ist dieselbe bei *Schellack* so grofs, dafs die Tangentenbussole nicht mehr ausreichte, um die zur Compensation erforderlichen Stromintensitäten beobachten zu können. Ich brachte deshalb an derselben eine Nebenschliefsung aus dickem mit Seide besponnenen Kupferdraht an. Eine Bestimmung mit der Wheatstone'schen Brücke ergab den Widerstand der Tangentenbussole nebst Zuleitungsdrähten 6,574 Mal gröfser als den der Nebenschliefsung, so dafs die zur Compensation der elektromotorischen Kraft des Diaphragmaapparates verwandten Ströme 7,574 Mal gröfser waren als die Ablesung an der Tangentenbussole ergab.

Die Columne s der folgenden Tabelle giebt die abgelesenen Scalentheile; unter s_r stehen dann die mit 7,574 multiplicirten und auf Atmosphärendruck reducirten Werthe von s.

Das Diaphragma wurde in der Weise hergestellt, dafs Schellack der besten Sorte, wie er im Handel vorkommt, in einem neuen Porcellanmörser gepulvert, und durch seidene Müllergaze gebeutelt wurde, so dafs ein höchst feines Pulver entstand, welches in eine Glasröhre von 22,5^{mm} Durchmesser und 34,8^{mm} Länge möglichst fest eingeprefst wurde. Zwei über die Enden dieser Glasröhre gespannte Stücken Seidewand verhinderten das Fortführen des Schellackpulvers. Das ganze Diaphragma wurde dann in der früher §. 27 beschriebenen Weise zwischen zwei Glasröhren mit netzförmigen Elektroden eingekittet.

1) Faraday, *exper. research*, *T. II*, §. 2144.

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	s_r
	h			mm	gr	°	
1	0	56,8	102,6	1060	31,77	11,93	308,4
2	0,5	119,1	94,3	1046	31,33	11,89	655,4
3	0,75	112,6	93,6	1051	30	11,83	616,7
4	1	120	93,1	1049	29,2	11,83	658,2
5	25	128,6	90,8	1055	27,83	11,26	701,6
6	70	146,4	144,3	1051	21,87	11,03	801,8
7	71	150,8	145,3	1063	21,56	10,64	816,6
8	74	157,1	131,0	1063	14,69	10,24	850,7
9	122	70,3	150,8	1069	15,63	9,78	378,5
10	123	141,3	113,8	1044	15,08	8,98	779,1
11	167	130,3	97,5	994	13,26	9,57	754,6
12	168	140,9	99,5	1081	12,61	9,00	750,3

Vor der Beobachtung Nr. 6 war 6^h lang destillirtes Wasser durch den Apparat geflossen, ohne dafs die Platinnetze in metallischer Verbindung standen; ebenso vor den Beobachtungen No. 2, 8, 11, jedoch hier kürzere Zeit.

Durch längeres Stehen scheint auch hier das Schellackpulver vom destillirten Wasser angegriffen zu werden, da mit der Wasserströmung kleine Luftblasen aus dem Diaphragma hervordrangen. Im allgemeinen giebt jedoch ein Diaphragma aus dieser Substanz die constantesten Zahlen für die Gröfse der elektromotorischen Kraft.

36. In derselben Weise wie Schellackpulver wurde gewöhnlicher *Quarzsand* zwischen Seidenplatten in einer Glasröhre von $23,8^{mm}$ Durchmesser und $38,3^{mm}$ Länge als Diaphragma benutzt. Es war gewöhnlicher Sand, wie er in den Haushaltungen benutzt wird, der, um alle löslichen Stoffe und besonders darin enthaltenes Eisen zu entfernen, 6 Wochen lang mit heifsem Königswasser behandelt und dann sorgfältig mit destillirtem Wasser ausgewaschen worden war. Das Eisen war jedoch nicht ganz entfernt worden, denn es waren in der Masse noch zahlreiche schwarze Pünktchen vorhanden, die auch nicht verschwanden, wenn der Sand in einem Platintiegel über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge längere Zeit heftig geglüht wurde, um die letzten Spuren Säure zu verjagen.

Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen, wobei die

Tangentenbussole wieder mit der Nebenschliefsung versehen war.

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	s_{r}
	h			mm	gr	°	
1	24	257,1	171,6	1036	284,5	10,36	1428,9
2	24,5	269,9	183,0	1037	275	11,05	1498,8
3	25,25	262,0	182,8	1038	273,6	10,74	1452,9
4	25,75	261,0	185,6	1029	270,1	11	1460,3
5	26	270,5	195,6	1033	273,5	11,48	1507,9
6	48,5	283	180,2	1022	256	10,91	1577,6
7	49,5	287,7	181,7	1035	250	10,26	1599,5
8	50,25	276,2	190,3	1033	290,9	10,89	1539,6
9	50,5	286,8	186,2	1038	236	10,76	1590,5
•10	408,5	202,0	153,1	1047	210,2	10,44	1110,6
11	409	199,1	157,0	1046	201,8	10,44	1095,6

37. Die gröfsten elektromotorischen Kräfte geben jedoch Diaphragmen, welche in derselben Weise wie die aus Schellack, aus pulverisirtem Schwefel bereitet werden. Ich habe mehrfach, aber vergeblich, versucht mit solchen Diaphragmen constante Resultate zu erhalten, und besonder scheint es unmöglich bei Anwendung von Schwefelblumen die letzten Spuren Schwefelsäure zu entfernen, die immer in denselben enthalten sind. Ja es scheint sogar, als ob bei Anwendung von gewöhnlichem pulverisirten Schwefel derselbe oxydirt wurde, entweder durch den Sauerstoff der vom Wasser absorbirten Luft oder den durch die elektrochemische Zersetzung freigewordenen Sauerstoff, da ja immer ein Theil des elektrischen Stromes sich schon im Diaphragma selbst ausgleicht. Möglich ist es freilich auch, dafs die verschiedenen allotropischen Zustände des Schwefels verschiedene Werthe geben, da in den Schwefelblumen nach Weber [1]) die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification des Schwefels enthalten ist.

Es wurde daher gewöhnlicher Stangenschwefel mehrere Tage hindurch einer Temperatur von über 100° ausgesetzt, um sicher zu seyn, dafs aller Schwefel in Schwefelkohlenstoff löslich war. Der im Porcellanmörser gepulverte Schwefel wurde dann durch die feinste seidene Müllergaze gebeu-

1) Pogg. Ann. Bd. C, S. 130.

telt und auf die gewöhnliche Weise in eine Glasröhre zwischen Seide gebracht.

Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen an einem solchen Diaphragma von 21^{mm} Durchmesser und 36,3^{mm} Dicke und netzförmigen Platinelektroden. Man mufs jedoch die Vorsicht gebrauchen, dafs das Schwefelpulver beim Einkitten nicht schmilzt, was nicht leicht zu erreichen ist, wenn der Apparat doch den starken Druck ertragen soll, weil sich sonst schweflige Säure und Schwefelsäure bilden, wodurch die elektromotorische Kraft bedeutend verringert wird. Die letzten Spuren Säure können auch nicht entfernt werden, wenn man noch so lange destillirtes Wasser durch den Apparat hindurchprefst.

Vor der Beobachtung 5 war 1^h lang Wasser durch den ungeschlossenen Apparat geflossen.

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	$s_{\prime}$
	h			mm	gr	°	
1	0	195,1	188,1	1062	25,89	11,26	1057,5
2	0,5	335	188,2	1060	23,20	11,38	1819,2
3	0,75	282,6	206,7	1060	23,20	11,38	1534,7
4	1,25	316,2	200,7	1061	23,00	11,65	1715,5
5	3,25	466,0	193,0	1065	24,29	11,42	2518,7
6	22,25	399,9	182,9	1038	20,21	9,36	2217,5
7	24,25	408,7	187,0	1046	19,41	11,46	2249,1

Die folgenden Beobachtungen an demselben Diaphragmaapparate wurden in der Weise angestellt, dafs die elektromotorische Kraft $E_{\prime}$ mit einer Hydrokette aus 7 (oder in Beobachtung No. 11 aus 6) Grove'schen Elementen nach der §. 11 angegebenen Methode verglichen wurde. Unter $s_{\prime}$ und $s_{\prime\prime}$ stehen die an jener Stelle mit diesen Buchstaben bezeichneten Ablenkungen des Spiegelmultiplicators, unter G die darnach berechneten elektromotorischen Kräfte des Diaphragmaapparates in Einheiten der elektromotorischen Kraft G eines Grove'schen Bechers. Die letzte Columne $s_{\prime}$ giebt die Werthe der elektromotorischen Kraft berechnet in Scalentheilen der Tangentenbussole für Atmosphärendruck, wenn man, wie mehrere directe Bestimmungen ergaben, $G = 405,23$ Scalentheilen an der Tangentenbussole ohne Nebenschlie-

fsung setzt, so dafs also die Werthe von s_r in allen Tabellen vergleichbar sind.

No.	Zeit	$s_{,}$	$s_{,,}$	σ	p	m	Temp.	G	s_r
	h				mm	gr	0		
8	216,25	282,7	— 6,2	128,3	1058	16,90	10,3	6,547	1906
9	216,75	306,7	—105,2		1050			3,425	1004
10	314	321,2	—118,4		1062	14,29	11,73	3,228	936
11	314,75	243,8	— 38,0	110,9	1069	12,50	11,48	4,373	1259

Zwischen der Beobachtung 8 und 9 war der Wasserwindkessel des Druckapparates mit frischem destillirten Wasser gefüllt worden, während in der Stube Dämpfe von salpetriger Säure (von der Grove'schen Kette herrührend) verbreitet waren. Das destillirte Wasser war etwa 10 Minuten mit dieser Atmosphäre in einem offenen Becherglase in Berührung gewesen, und hatte in dieser Zeit doch soviel Säure aufgenommen, dafs dadurch die elektromotorische Kraft des Diaphragmaapparates fast bis auf die Hälfte gesunken war. Das Schwefelpulver hält dann die Säure mit solcher Kraft zurück, dafs auch durch tagelanges Durchströmen von destillirtem Wasser dieselbe nicht entfernt werden kann und die elektromotorische Kraft nicht mehr ihre frühere Gröfse erreicht. Wegen dieser ungeheuren Empfindlichkeit der Apparate, die die ganze Untersuchung sehr erschwert, ist es auch bei der gröfsten Sorgfalt und Reinlichkeit nicht möglich, jede Möglichkeit einer Verunreinigung auszuschliefsen, und es schien sogar das destillirte Wasser in verschiedenen Ballons derselben Fabrik verschiedene Werthe zu geben, obwohl sich nicht die geringste Spur eines Rückstandes beim Verdampfen einer gröfseren Wassermenge in einer Platinschaale zeigte.

Die Beobachtungen an Schwefelblumen ergaben im Gegensatz zu allen anderen Substanzen sofort nach dem Füllen des Apparates mit destillirtem Wasser die höchsten Werthe für s_r, welche zuerst schnell, dann langsam abnahmen, so dafs sich Wochen hindurch diese Abnahme verfolgen läfst. So fiel bei einem Apparate in einer halben Stunde der Werth von s_r von 1294 auf 1090, betrug nach 24 Stunden

850, und war nach 3 Tagen auf 739 gefallen, während sich die in der Minute bei 1000^{mm} Druck durchgeflossene Wassermenge von 220^{gr} um die Hälfte vermindert hatte.

38. Stellt man die bei destillirtem Wasser und den verschiedenen Substanzen als Diaphragma erhaltenen gröfsten Werthe von s zusammen und vergleicht sie mit der elektromotorischen Kraft eines Daniell'schen Elementes, so ergiebt sich folgendes Resultat.

No.	Namen	s_r	D
1	Schwefel	2518,7	977,07
2	Quarzsand	1599,5	620,49
3	Schellack	850,7	330,01
4	Seide	297,5	115,45
5	Daniell'sche Elem.	257,8	100,00
6	Gebrannter Thon	93,2	36,15
7	Asbest	57,1	22,15
8	Porcellanmasse	51,1	19,86
9	Elfenbein	8,0	3,10
10	Thierische Blase	3,9	1,51

Die letzte Columne unter D enthält die elektromotorische Kraft der verschiedenen Apparate bei Atmosphärendruck, wenn die einer Daniell'schen Kette = 100 gesetzt wird.

Wenn nun auch die Zahlen von der Construction der Apparate abhängen, und nicht auf grofse Genauigkeit Anspruch machen können, so ist doch immerhin die Ordnung der verschiedenen Substanzen daraus zu ersehen, so wie die aufserordentlich grofsen elektromotorischen Kräfte, die bei Atmosphärendruck in demselben auftreten, so dafs es nur dem grofsen Widerstande des destillirten Wassers zugeschrieben werden kann, dafs die auftretenden Ströme so schwache Intensität haben. Auffallend erscheint besonders die hohe Stellung des Quarzes, wo noch dazu wegen der Grobkörnigkeit des angewandten Sandes die erhaltenen Zahlen klein ausgefallen sind.

Dabei möchte ich auch noch darauf aufmerksam machen, dafs von chemischen Verschiedenheiten der Flüssigkeit innerhalb und aufserhalb des Diaphragmas die auftretenden elek-

trischen Ströme nicht wohl herrühren können, da durch einfachen Contact niemals elektromotorische Kräfte, die das Zehnfache einer Daniell'schen Kette übersteigen, erzeugt werden können.

39. Beweist schon die Polarisation der Platinelektroden, dafs die elektrischen Ströme der Diaphragmaapparate chemische Zersetzungen hervorbringen, so habe ich doch auch Jodkalium zu zersetzen versucht. Es gelingt diefs leicht, indem man 2 Platinspitzen in bekannter Weise auf befeuchtetes Jodkaliumpapier setzt; nach kurzer Zeit erscheint dann unter der mit der Thalplatte des Diaphragmaapparates in Verbindung stehenden Spitze ein brauner Jodfleck. Bei Umkehr des Stromes verschwindet er und erscheint unter der anderen Platinspitze. Ich habe als Diaphragma hierbei Schwefel und Quarz angewendet.

40. Bei der grofsen elektromotorischen Kraft der verschiedenen Apparate läfst sich nun auch mit Leichtigkeit freie Elektricität nachweisen, entweder an einem Säulenelektroskope oder an einem gewöhnlichen Goldblattelektroskope mit Hülfe des Condensators. Die Thalelektrode des Diaphragmaapparates zeigte immer freie positive, die Bergelektrode freie negative Elektricität. Ich habe diese freie Elektricität bei destillirtem Wasser und Diaphragmen aus Schwefel, Quarz, Schellack, Seide und Asbest mit Sicherheit nachweisen können.

Die eine Elektrode des Diaphragmaapparates wurde dabei zur Erde abgeleitet, oder es wurde mit der einen Elektrode die obere, mit der anderen die untere Condensatorplatte verbunden.

Der Ausschlag der Goldblättchen war derselbe, mochte die Berührung momentan gewesen seyn, oder längere Zeit gedauert haben. Die Spannung der freien Elektricität bei einem Apparate mit Schwefeldiaphragma, der bei einem Drucke von 1050^{mm} eine elektromotorische Kraft von 7 Grove'schen Elemente hatte, wurde mittelst desselben Condensators mit derjenigen der freien Elektricität der Pole dieser Grove'schen Säule verglichen, und gleich dieser gefunden.

41. Ich habe ferner vielfach versucht die elektromotorische Kraft bei anderen Flüssigkeiten, als bei destillirtem Wasser zu bestimmen, ohne jedoch dabei zu constanten Resultaten gekommen zu seyn.

Im Allgemeinen läfst sich nur sagen, dafs Zusatz von Alkohol zum destillirten Wasser die elektromotorische Kraft erhöht, Zusatz von Säuren oder Salzlösungen dieselbe schwächt. Dabei dürfte es schwer zu entscheiden seyn, ob dabei die erhaltenen Werthe durch die geringere oder gröfsere Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit für Elektricität bedingt werden, indem im ersteren Falle ein kleinerer, im letzteren ein gröfserer Theil des elektrischen Stromes sich im Diaphragma selbst durch Nebenschliefsung ausgleichen wird, worauf ich schon im Anfange dieses Aufsatzes aufmerksam gemacht habe.

Die Concentration der Flüssigkeit ist dabei innerhalb des Diaphragmas eine ganz andere als aufserhalb, die Leitungsfähigkeit derselben für Elektricität ist dadurch unbekannt, und es ergaben daher die Versuche auch durchaus keine Gesetzmäfsigkeit.

Einige Zahlenangaben mögen diefs erläutern.

Es wurde durch einen Apparat mit Diaphragma aus stark verglühter Porcellanmasse und netzförmigen Platinelektroden destillirtes Wasser geprefst, und dann Lösungen von Kochsalz, die in der folgenden Tafel mit *ABC* bezeichnet sind und beziehlich

$$0{,}00025^{gr},\ 0{,}0005^{gr},\ 0{,}005^{gr}$$

$NaCl$ in 1^{gr} Flüssigkeit enthielten. Die Beobachtungen ergaben, wenn die elektromotorische Kraft nach der Poggendorff'schen Methode bestimmt wurde:

$d = 3^{mm},19 \quad 2r = 21^{mm}.$

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	s_r
			Destillirtes Wasser.				
	h			mm	gr	°	
1	56,5	95,3	76,7	1052	0,505	10,32	68,85
			NaCl = Lösung *A*.				
2	81,5	15,6	9,2	1077	0,573	10,60	11,01
			NaCl = Lösung *B*.				
3	83,5	10,8	6,7	1074	0,560	10,85	7,64
			NaCl = Lösung *C*.				
4	85,5	5,7	4,0	1067	0,561	11,18	4,06

Schon bei der Lösung *C* wurden jedoch die Elektroden so ungleichartig, dafs es nicht möglich war, Lösungen von gröfserer Concentration anzuwenden.

Andere Versuche mit Kochsalzlösungen ergaben ganz ähnliche Zahlenwerthe.

42. Wurde durch einen Apparat von derselben Construction wie der eben erwähnte destillirtes Wasser und dann ein Gemisch von Alkohol und Wasser geprefst, so ergaben die Beobachtungen:

$d = 3^{mm},40 \quad 2r = 21^{mm},5.$

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	s_r
			Destillirtes Wasser.				
	h			mm	gr	°	
1	21	71,7	59,9	1074	0,423	7,6	50,72
		Alkohol-Wasser.	Spec. Gew. = 0,9694.				
2	23	76,5	67,5	1051	0,206	7,6	55,30
3	23,5	78,3	65,3	1076	0,249	7,6	55,29
4	24	74,3	64,5	1061	0,237		53,25
		Alkohol-Wasser.	Spec. Gew. = 0,9497.				
5	25,25	78,7	77,0	1072	0,214	9,25	55,8
6	25,75	78,2	67,5	1054	0,210	9,32	56,36
7	26,25	78,7	78,6	1071		8,90	55,8

Versuche nach der Fechner'schen Methode (§. 11), wo die elektromotorischen Kräfte zweier Apparate mit Thondiaphragma verglichen wurden, deren einer destillirtes Wasser, deren anderer ein Gemisch von Wasser und Alkohol enthielt, ergaben ebenfalls, dafs die elektromotorische Kraft durch Zusatz von Alkohol zum Wasser vergröfsert wurde.

43. Während durch Zusatz von Na Cl zum destillirten Wasser die Menge der durch die Thonwand gegangenen Flüssigkeit vergröfsert zu werden scheint, wird sie durch Zusatz von Alkohol entschieden verringert, und zwar, wie die Zahlen der vorstehenden Tabelle zeigen, bedeutend verringert. Dabei tritt der merkwürdige Umstand ein, dafs die durchgegangene Flüssigkeit eine andere Concentration als die ursprüngliche hat, und mehr Alkohol enthält.

Es mag hier eine Beobachtungsreihe folgen, wo die spec. Gewichte mittelst eines Alexander'schen Hydrometers (Pogg. Ann. Bd. LXX, S. 137) bestimmt wurden. Mit destillirtem Wasser verdünnter Alkohol wurde in einen neuen mit destillirtem Wasser befeuchteten Cylinder aus gebranntem Thon gefüllt, in welchen eine Glasglocke gekittet war. Die Luft in der Glasglocke wurde mittelst einer Druckpumpe comprimirt, die an den Wänden des Cylinders ablaufende Flüssigkeit in einem Becherglas aufgefangen und das spec. Gewicht sofort bestimmt.

Der angewandte Alkohol hatte ein spec. Gew. = 0,96604, die durchgegangenen Flüssigkeitsportionen der Reihe nach

1.	0,97205
2.	0,96695
3.	0,96505
4.	0,96500
5.	0,96518
6.	0,94421

während die im Thoncylinder zurückgebliebene Flüssigkeit das spec. Gew. 0,96988 zeigte.

Diese Beobachtungen stimmen ganz mit denen von Wagenmann[1]), der fand, dafs wenn man mit Wasser ver-

1) Pogg. Ann. Bd. XXIV, S. 600.

dünnten Kartoffelbranntwein durch Quarzsand filtrirt, zuerst reines Wasser abfliefst, dann Wasser mit Weingeist, seines Fuselöls beraubt, und schliefslich das unveränderte Gemisch. Ebenso ist nach demselben Beobachter die durchgelaufene Flüssigkeit fast aller Säure beraubt, wenn man Essig durch Quarzsand filtrirt.

Indem also die porösen Körper die einzelnen Säure- oder Salztheilchen zurückhalten, wird die Flüssigkeit in den Poren derselben eine ganz andere Concentration und Zusammensetzung haben, als aufserhalb; die Wände der Poren werden mit einer dünnen Schicht einer concentrirten Lösung bekleidet seyn, und die Flüssigkeit wird nicht mehr durch Röhren von der Substanz des angewandten Körpers, sondern von der Natur ihrer eigenen Bestandtheile fliefsen. Dabei wird, wenn das Wasser auch nur wenig Salztheilchen enthält, diese Aenderung der Wandung doch sehr merklich werden, sobald die Flüssigkeit lange genug durch das Diaphragma hindurchströmt. Möglich ist es also auch, dafs hierin der Grund der Abnahme der elektromotorischen Kraft der Diaphragmaapparate liegt, sowie die Verschiedenheit der durchgegangenen Flüssigkeitsmengen, indem sich die Reibung an den Wänden der capillaren Röhren des Diaphragmas ändert.

Der Thon scheint ebenfalls auf Wasser eine gröfsere Anziehungskraft auszuüben wie auf den Alkohol, indem er das Wasser aus der durchströmenden Flüssigkeit mit grofser Begierde aufsaugt, und eine concentrirtere Alkohollösung erzeugt.

Der ganze Vorgang wird aber durch diese Verhältnisse so complicirt, dafs man eigentlich in vollkommener Unkenntnifs über die Bedingungen bleibt, unter denen die Flüssigkeiten durch die poröse Wand hindurchgehen, und eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes zunächst ganz andere Dinge festzustellen hat, als die Gröfse der dabei auftretenden elektromotorischen Kräfte.

44. Ich übergehe deshalb auch hier die anderen Beobachtungen über den Einflufs, den der Zusatz fremder Stoffe

zum destillirten Wasser auf die Gröfse der elektromotorischen Kraft ausübt, und will nur noch eine Beobachtungsreihe anführen, wo die Platte aus stark verglühter Porcellanmasse mit Terpenthinöl getränkt war, ehe destillirtes Wasser durch dieselbe hindurchgeprefst wurde. Es scheint diefs in sofern von Interesse zu seyn, als Faraday (vergl. §. 24) gefunden hat, dafs bei Reibung von Wassertheilchen, die Terpenthin enthalten, gegen feste Körper, diese letzteren positiv elektrisch werden, also die entgegengesetzte Elektricität annehmen, als wenn man reines Wasser anwendet.

Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen

$d = 3{,}172^{mm}$ $2r = 21^{mm}$.

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	s_r
	h			mm	gr	°	
1	0,5	25,2	46,4	1078	0,244	11,05	17,8
2	0,6	40,7	34,8	1078			28,7
3	1	39,9	39,9	1070	0,262	10,83	28,3
4	3	46,3	43,8	1080	0,229	9,9	32,6
5	5	40,6	47,5	1073	0,256	10,03	28,8
6	21,5	50,12	51,6	1065	0,220	7,94	35,8
	21	71,7	59,9	1074	0,423	7,6	50,72

Die letzte Zeile enthält der Vergleichung wegen die Beobachtungen an einem ganz ähnlichen Apparate aus No. 1 der Tabelle in §. 42, wo das Diaphragma aus Porcellanmasse nicht mit Terpenthinöl getränkt worden war, ebenfalls 21^h nach Füllung des Apparates.

Wegen der Verstopfung der Poren des Diaphragmas mit Terpenthinöl ist die durchgegangene Flüssigkeitsmenge geringer, die elektromotorische Kraft ist jedoch kleiner aber von derselben Richtung wie bei destillirtem Wasser. Der Widerstand des Apparates ist nichts desto weniger kleiner, als der des Apparates in §. 42, wie eine Vergleichung der Werthe von σ, sowie der elektromotorischen Kräfte ergiebt, und es wäre daher wohl möglich, dafs ein geringer Gehalt an Ameisensäure der Grund dieser Verringerung der elektromotorischen Kraft durch Zusatz von Terpenthinöl ist, indem das letztere fast immer Spuren dieser Säure enthält [1]),

1) Löwig, Chemie der organischen Verbindungen, Bd. II, S. 993.

und schon sehr geringe Mengen Säure hinreichen die elektromotorische Kraft zu verkleinern. Ist diese Erklärung richtig, so würde das Terpenthinöl sich so gut wie indifferent gegen die Elektricitätserregung bei dem Durchströmen des destillirten Wassers verhalten.

45. Es würde aus diesen Erscheinungen folgen, wie ich schon an einem anderen Orte [1]) bemerkt habe, dafs ein galvanischer Strom, der Flüssigkeit durch eine poröse Thonwand hindurchführt, sich verstärken mufs.

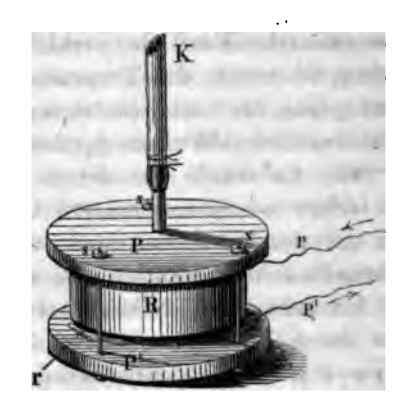
Ich habe diesen Schlufs bei Thon und destillirtem Wasser durch Versuche zu prüfen gesucht. Der Strom eines Grove'schen Elementes wurde durch einen Apparat von der Fig. I. angegebenen Form, und den Spiegelmultiplicator geleitet; die Empfindlichkeit des letzteren wurde durch eine Nebenschliefsung so regulirt, dafs die Ablenkung etwa 400 Scalentheile betrug. Mittelst eines Korkes oder eines Ventils (Fig. 9 Taf. I) konnte das Durchströmen verhindert werden. Ich beobachtete dann eine Zunahme oder Abnahme der Stromintensität von 0,5 bis 1 Scalentheil, wenn die Flüssigkeitsströmung begann oder aufhörte, doch halte ich diese Versuche nicht für vollständig beweisend, da die Polarisation der Platinelektroden ein fortwährendes Schwanken der Stromintensität bedingt, welches durch zufällige Erschütterungen noch erhöht wird. Es möchte aus diesem Grunde unmöglich seyn, diese Frage durch den Versuch mit Sicherheit zu entscheiden.

46. Ich habe schliefslich noch versucht mit Benutzung der hiesigen Wasserleitung einen elektrischen Strom herzustellen, da die grofsen elektromotorischen Kräfte hoffen liefsen, Ströme von praktischer Anwendbarkeit zu erhalten. Umstehende Figur stellt den benutzten Apparat im Sechstel der natürlichen Gröfse dar.

Ein Ring R von 100^{mm} lichtem Durchmesser, 40^{mm} Höhe und 20^{mm} Wanddicke aus unglasirter, jedoch gaar gebrannter Porcellanmasse ist oben durch 2 Platten P und P' aus demselben Stoffe verschlossen, welche durch 2 wurstförmige

1) Monatsberichte der Berl. Academie, 28. Oct. 1858.

Kautschuckringe *r* von dem Porcellanringe *R* getrennt sind. Die Kautschuckringe *r* liegen in 2 halbkreisförmig in den Porcellanring *R* eingedrehten Ausschnitten. Die Platten *P* und *P'* werden durch 3 eiserne Schrauben *s* und messingne Schraubenmuttern mit untergelegten Lederplatten zusammengeprefst. Die



Platte *P'* ist siebförmig durchlöchert, während *P* nur in der Mitte eine gröfsere Oeffnung hat, in welche ein Messingrohr eingekittet ist. Der Ring *R* wird mit Schwefelblumen gefüllt, während 2 Stücke Seidewand, die die Kautschuckringe von den Platten *P* und *P'* trennen, das Fortführen der porösen Substanz verhindern, und zu gleicher Zeit dieselbe von aus Platindraht gehäkelten Elektroden trennen. Zwei dünne Platindrähte *p* und *p'* gehen zwischen den Porcellanplatten und den Kautschuckringen von diesen Elektroden nach aufsen und leiten den elektrischen Strom zum Multiplicator.

An dem Messingrohre der oberen Platte befindet sich ein Schlauch *K* aus Kautschuck und Hanf, der vor den Hahn der Wasserleitung geschraubt werden kann, durch welchen das Wasser in das Messingrohr gelangt, und durch die Poren der Bergelektrode in das Schwefeldiaphragma eintritt, um durch die Löcher der Thalelektrode und der Platte *P'* abzufliefsen.

Hr. W. Siemens gestattete mir gütigst die Versuche in seiner Fabrik auszuführen, wo zugleich der Druck, unter dem das Wasser bei dem Eintritt in den Apparat stand, und die durchgeflossene Wassermenge bestimmt werden konnten.

Es zeigten sich nun bei einem Drucke von etwa $2\frac{1}{2}$ Atmosphären und einem stündlichen Verbrauche von 5 Cubikfufs Wasser nur schwache elektrische Ströme, so dafs an eine praktische Anwendung derselben gar nicht zu den-

ken ist. Der Grund liegt wohl in dem Salzgehalt des Wassers der hiesigen Wasserleitung und darin, dafs es immer etwas Eisenrost aus der Röhrenleitung enthält. Möglich bleibt es also immerhin, dafs reineres Wasser, wie es z. B. in Berggegenden vorkommt, günstigere Resultate giebt.

Die Polarisation brachte dabei die Ablenkung sehr bald auf 0°, und wird sich auch wohl durch Vermehrung der durchgeflossenen Wassermengen nicht vermindern lassen. Die Stromstärke war nicht merklich geändert, nachdem das Wasser 4 Tage lang durch den Apparat geflossen war, theilweise ohne dafs die Platinelektroden in metallischer Verbindung gewesen waren.

Ein Apparat, der statt Schwefelblumen Quarzsand enthielt, gab noch schwächere Ströme und im übrigen dieselben Resultate.

Berlin, den 18. April 1860.

IV. *Zur Theorie des Sehens*[1]; *von Dr. F. v. Recklinghausen.*

Der Act des Sehens besteht nicht blofs darin, dafs die Veränderungen der Licht percipirenden Netzhautelemente (der Stäbchen) zum Bewufstseyn kommen, sondern dafs gleichzeitig Ursachen dieser Veränderungen nach ganz bestimmten Richtungslinien in der Aufsenwelt aufgesucht werden. Beide Theile des Sehactes sind so innig mit einander verschmolzen, dafs sogar Gesichtswahrnehmungen, welche nicht durch optische Erscheinungen veranlafst werden, elektrische, subjective etc., ohne eine solche Lokalisation nicht existiren, dafs also eine Trennung letzterer

1) Die nachfolgenden Zeilen sind im Wesentlichen ein Auszug aus einem detaillirteren Aufsatz in v. Gräfe's Archiv für Opthalmologie Bd. V, S. 127.

von dem Bewufstwerden als durchaus unstatthaft zu bezeichnen ist. - Ob diese innige Verknüpfung durch unsere Organisation gegeben ist, oder erst durch die Erfahrung gewonnen wird, soll hier nicht erörtert werden, wir wollen uns vielmehr nur mit dem Modus jener Lokalisation beschäftigen.

Bekanntlich hat Volkmann den Satz aufgestellt, dafs sich die geraden Richtungslinien, auf welchen die gesehenen Körper aufgesucht werden, im Auge annähernd sämmtlich in *einem* Punkte, dem sogenannten Kreuzungspunkt der Richtungsstrahlen, schneiden, jede derselben also bestimmt ist durch den afficirten Punkt der Retina und diesen Kreuzungspunkt. Letzterer ist gelegen zwischen den beiden Helmholtz'schen Knotenpunkten des Auges, also etwa 7^{mm} hinter der Hornhaut. Die Richtungslinien dieser Lokalisation fielen somit annähernd zusammen mit den Richtungsstrahlen der von unserem Auge aufgefangenen Lichtkegel, aber natürlich nur dann, wenn letztere ungebrochene, gerade Linien bilden. Für gewöhnlich würde also jede Richtungslinie der Lokalisation den Licht gebenden Punkt im Raume treffen, und hieraus sich eine volle Identität der reellen Form und Lage eines Objectes mit unserer Vorstellung von demselben ergeben. Eine Abweichung würde erst eintreten in Fällen, wo die optischen Medien unseres Auges eine Dislokation der Richtungsstrahlen der Lichtkegel, also eine Verzerrung der Bilder veranlassen. Jene Abweichung müfste aber alsdann mit dieser construirbaren Verzerrung übereinstimmen, wenn die Richtungslinien der Lokalisation wirklich die angeführten Eigenschaften besäfsen. Ich habe daher die beobachteten Verzerrungen mit den berechneten verglichen und bin zu folgenden Resultaten gekommen.

Die Verbindungsgerade der Kreuzungspunkte beider Augen, die *Grundlinie* ($2d$) hat wegen der geringen Entfernung jener von den Drehpunkten bei den verschiedenen Augenstellungen einen nahezu constanten Werth (bei mir

$= 64^{mm}$). Die Ebene, welche durch den Fixationspunkt und diese Grundlinie bestimmt ist, heifst die *Visirebene,* in ihr die Verbindungslinie des Fixationspunktes mit dem Mittelpunkt der Grundlinie die *Medianlinie* (f), die in dieser Linie auf der Visirebene senkrechte Ebene die *Medianebene* und endlich der Winkel zwischen der Medianlinie und der Gesichtslinie eines Auges der *Convergenzwinkel* (φ).

Betrachtet man nun mit einem Auge ein rechtwinkliges Kreuz unter scharfer Fixation seines Mittelpunktes in den verschiedensten Lagen zur Gesichtslinie aus kleiner Entfernung, so sieht man dasselbe fast in keiner Stellung rechtwinklig, sondern neben einer schwachen Krümmung der Kreuzschenkel in ihren excentrischen Theilen eine ziemlich beträchtliche Winkelverziehung. Letztere ist der Art, dafs dem rechten Auge allein, wenn die Medianlinie auf der Ebene des Kreuzes senkrecht steht, der Winkel des nach rechts und oben gelegenen Quadranten gröfser als 90° erscheint; bei dieser Lage des Kreuzes treten rechte Winkel erst auf, wenn man es um seinen Mittelpunkt in seiner Ebene um 30—45° dreht.

Diese Winkelverziehung würde sich nun erklären lassen aus der von Helmholtz [1]) nachgewiesenen mangelhaften Centrirung des Auges. Eine geradlinige optische Axe wie bei optischen Instrumenten existirt nicht. Das Analogon derselben, *die Gesichtslinie,* d. h. derjenige Strahl des im Punkte des directen Sehens vereinigten Strahlenbüschels, welcher die geringste Abweichung von einer Geraden zeigt, trifft die Hornhaut nicht in ihrem Scheitel, sondern in einem mehr nach der Nase gelegenen Punkte. Da nun die Hornhaut nahezu einem Ellipsoïd, welches durch Umdrehung einer Ellipse um die grofse Axe erzeugt ist, entspricht, diese Axe aber die Linsenaxe so schneidet, dafs der Krümmungsmittelpunkt des Hornhautscheitels auf der Nasenseite der Linsenaxe liegt, so kann auch der Krümmungsradius des Eintrittspunktes der Gesichtslinie nicht mit der Linsenaxe zusammenfallen. Hieraus folgt alsdann, dafs die

1) Archiv für Ophthalmologie Bd. I, S. 2

Gesichtslinie eine Lage zwischen beiden haben, also an ihrer Durchtrittstelle auf der Hornhaut, resp. auf der Tangentialebene an diesen Punkt nicht senkrecht stehen, sondern hier eine Brechung erleiden mufs. Diese Verhältnisse werden eine Verziehung der obigen Kreuzwinkel in derselben Weise herbeiführen, wie eine zur Kreuzebene geneigte planparallele oder prismatische Glasplatte. Berechnen wir daher die Gröfse der Neigung, welche eine zwischen Luft und Hornhautsubstanz gelegene Ebene gegen das Kreuz, resp. die Gesichtslinie haben müfste, um jene Verziehung darauf *allein* zurückzuführen, so wird die Constanz der Werthe für verschiedene Stellungen des Kreuzes die Richtigkeit dieser Rückführung beweisen.

Die Gröfse der Verziehung habe ich nun gemessen mittels eines Apparates, an dem zwei 100^{mm} hohe Pappcylinder über einander geschoben sind, von denen jeder auf dem Rande einen feinen weifsen Faden genau diametral eingespannt trägt, so dafs sich durch Gleiten des einen Cylinders auf dem andern ein Kreuz mit beliebigen Winkeln, aber *constantem* Mittelpunkt durch die Fäden herstellen läfst. An diesem Kreuz wird nun diejenige Winkelgröfse beobachtet, welche erforderlich ist, um rechte Winkel wahrzunehmen. Die Messung der erforderlichen Abweichung (β) von 90° und die darnach berechnete (s. Note I) Gröfse der Schiefstellung der Ebene (γ) ergab folgende Werthe:

$f=$		80^{mm}	90	100	110	120	130	140	150
$\beta=$	R	3° 16′	2° 36′	2° 8′	1° 50′	1° 37′	1° 20′	1° 12′	0° 58′
	L	3° 59′	3° 5′	2° 27′	2° 13′	1° 50′	1° 24′	1° 11′	0° 57′
$\gamma=$		9° 21′	8° 33′	6° 57′	6° 29′	6° 13′	6° 40′	6° 30′	6° 40′

Die Rückführung der obigen Verziehungen auf die Schiefstellung der Hornhaut mufs somit als sehr berechtigt erscheinen [1]).

1) Eine Vergleichung der Werthe von γ mit objectiven Messungsresultaten an meinen Augen hoffe ich später liefern zu können. Die Verglei-

Weiter ergiebt nun noch die obige Betrachtungsweise des Kreuzes eine schwache Verkrümmung der einzelnen Schenkel und zwar kehrt der verticale die Concavität nach aufsen, der horizontale nach oben. Diese Erscheinung entspricht der angeführten Thatsache, dafs die Gesichtslinie die Hornhaut nicht in ihrem Scheitelpunkt, sondern in einem Punkt durchbohrt, welcher näher der Nase und etwas nach unten zu gelegen ist. Auch die Betrachtung eines Kreises sowohl bei Fixation seines Centrums, als eines Peripheriepunktes giebt eine der Lage des Scheitelpunktes der Kornea entsprechende Verzerrung.

Mit Hülfe von Prismen und Linsen kann man durch eine entsprechende Stellung zu den angeführten Figuren ganz dieselben Verziehungen objectiv zur Anschauung bringen.

Wir kommen jetzt zur Feststellung der Richtungslinien der Lokalisation für Netzhautpunkte, welche nicht in so unmittelbarer Nähe des hinteren Endpunktes der Gesichtslinie, des sogenannten *Punktes des directen Sehens*, sondern mehr excentrisch liegen. Leider kann man hier nur wenig excentrische Punkte wählen, da die äufserst rasche Abnahme der Schärfe der Wahrnehmung messende Beobachtungen unmöglich macht. Ferner ist die Berechnung von Verzerrungen durch optische Systeme bei Figuren, welche aufserhalb der optischen Axe derselben gelegen sind, zu schwierig, um direct diese Verzerrung mit den beobachteten Objecten vergleichen zu können. Es mufste daher der Umweg eingeschlagen werden, den Theil der beobachteten Verzerrung, welcher durch die Projection allein veranlafst wird, zu isoliren und diesen mit der leicht zu berechnenden zu vergleichen.

Fixirt man mit beiden Augen den Mittelpunkt eines

chung derselben mit den von Helmholtz gegebenen Gröfsen der Winkel zwischen Gesichtslinie und Hornhautaxe, wie ich sie in meiner früheren Arbeit angeführt habe, beruht auf einem Mifsverständnifs, welches einige Entschuldigung darin finden mag, dafs mir der Aufsatz von Helmholtz nicht zur Disposition stand.

rechtwinkligen Kreuzes, dessen verticaler Schenkel in der Medianebene des Körpers sich befindet, und verschiebt auf letzterem eine Gerade parallel dem horizontalen Schenkel, so kommt man bei einigermaſsen geringer Entfernung der Kreuzebene von den Augen sehr bald zu Stellungen, wo stark gekreuzte Doppelbilder jener Geraden auftreten, zugleich bemerkt man eine zunehmende Krümmung derselben, mit der Concavität nach dem fixirten Punkt gerichtet.

In Fig. 1 Taf. II gehört *ED* dem rechten, *FC* dem linken Auge an. Sperrt man nun die inneren Netzhauthälften ab (durch Vorschieben undurchsichtiger Scheiben von auſsen her), so fallen die entsprechenden Hälften der Geraden (*BD* und *BF*) fort, es bleibt der Winkel *EBC*; bei Absperrung der äuſseren Netzhauthälften dagegen (durch Aufsetzen einer undurchsichtigen Scheidewand auf die Nase) bleibt ein nach oben schauender Winkel *FBD*. Bewegt man nun die Hälften der Geraden um den Punkt *B* in einer Richtung, welche der jedesmaligen Dislocation entgegengesetzt ist, so kommt man zu einer Stellung, wo sie parallel dem horizontalen Kreuzschenkel erscheinen. Die hiernach beobachteten Winkel α und β sind das Resultat 1) der Projection, herbeigeführt durch die Neigung der Kreuzebene gegen die Tangentialebene der Netzhaut im Punkt des directen Sehens, also abhängig vom $\angle \varphi$; 2) der Verzerrung durch die optischen Begränzungsflächen unseres Auges. Beide Momente wirken für den Winkel *FBD* in gleicher, für *EBC* in entgegengesetzter Richtung, den Projectionseffect allein bekomme ich also als $\frac{\alpha+\beta}{2}$. Die Wirkung des zweiten Moments, $\frac{\alpha-\beta}{2}$, kann ich alsdann noch kontrolliren durch Beobachtungen bei einer Stellung, wo $\varphi = 0^\circ$, d. h. die Projection unwirksam ist.

Die nach diesen Methoden erhaltenen Resultate ergaben, daſs für *das Bereich des deutlichen Sehens* (d. h. für die Punkte eines auf der Netzhaut um den Fuſspunkt der Gesichtslinie mit einem Radius von höchstens 2,5^{mm} ge-

schlagenen Kreises) *die Annahme eines einzigen Kreuzungspunktes der Richtungslinien zuzulassen ist.* Für die noch mehr excentrisch gelegenen Punkte ergaben sich Abweichungen; doch bin ich aufser Stande anzugeben, wie weit sie auf der sich hier ergebenden Ungenauigkeit der Beobachtungen oder auf der Unregelmäfsigkeit der Hornhautfläche beruhen, ob sie daher zu der Annahme mehrerer Kreuzungspunkte berechtigen.

Weiter stellt sich nun die Frage: In welchen Punkt der Richtungslinien verlegen wir einen Gesichtseindruck? Hier mufs ich einige einleitende Bemerkungen vorausschicken.

Bekanntlich ordnet man sich die Netzhautpunkte in *Meridiane* (Trennungslinien Rüte's), indem man den Punkt des directen Sehens als Pol auffafst. Jeder Punkt in einem Auge hat einen sogenannten *identischen* Punkt im anderen, d. h. einen Punkt, dessen Erregung in unserem Bewufstseyn mit der des anderen zu einem *einzigen* Eindruck verschmolzen wird. Hinsichtlich der Lagerung derselben ist bekannt, dafs im Allgemeinen die rechte Hälfte der einen Netzhaut der rechten der andern, die linke der linken entspricht. Ferner existiren identische Meridiane, welche bei einer gewissen Augenstellung, den *Primärstellungen* (d. h. beim Blick mit parallelen Gesichtslinien) im Raume parallel stehen, bei den *Sekundärstellungen* (d. h. bei einer Neigung der Visirebene um 35° unter der Horizontalebene des Kopfes und beliebiger Convergenz der Gesichtslinien) so gelagert sind, dafs die horizontalen Meridiane sich noch in der Visirebene befinden; bei allen übrigen Stellungen aber, den sogenannten *Tertiärstellungen*, welche mit einer Raddrehung des Auges um die Gesichtslinie als Axe verbunden sind, treten die horizontalen Meridiane in entgegengesetzter Richtung aus der Visirebene und zwar bei Fixation eines Punktes der Medianebene oberhalb — 35° mit

ihren inneren Extremitäten nach oben, unterhalb —35° nach unten aus (Meifsner)[1]).

Diese identischen Meridiane geben uns nur einen Ort für die Lage der identischen Punkte, die Auffindung eines zweiten wird sie vollständig bestimmen. Untersuchen wir nun, ob nicht den zweiten Ort der identischen Punkte Kreise bilden, welche mit gleichen Radien um die Punkte des directen Sehens geschlagen sind. Die Richtungsstrahlen je eines solchen Kreises würden den Mantel eines geraden Doppelkegels bilden und auf einer Ebene, welche im Fixationspunkt auf der Medianlinie des Körpers senkrecht, also zur Axe des Kegels, zur Gesichtslinie, geneigt ist, eine Ellipse abschneiden; die beiden Ellipsen aber, welche durch die Richtungskegel zweier identischen Kreise hergestellt werden, müfsten sich nicht einander decken, sondern in der Richtung der grofsen Axe so über einander geschoben seyn, dafs in Fig. 2 Taf. II die Ellipse mit der grofsen Axe *BC* dem rechten, die mit *DE* dem linken Auge angehören und die im Fixationspunkt *A* errichtete Senkrechte *FG* jede in zwei Theile theilen würde, von denen der kleinere je der inneren, der gröfsere je der äufseren Netzhauthälfte entspräche. Ist diese Lagerungsweise der identischen Punkte wirklich vorhanden, so mufs ein reeller Kreis mit dem Durchmesser *FG*, welcher in einer Stellung senkrecht auf der Medianlinie mit seinem Mittelpunkt beobachtet wird, zwei jenen Ellipsen ähnliche, aber in entgegengesetzter Richtung über einander geschobene Doppelbilder darbieten; ferner müssen zwei gleiche Kreise, von denen jeder auf der Gesichtslinie annäherud senkrecht steht, zu *einem* Kreise verschmolzen werden, da bei dieser Stellung die Ursache jener Verziehung, die Projection, aufgehoben wird. Das Erstere ist ziemlich leicht zu constatiren, das Zweite aber einer genauen Experimentation nicht zugänglich, da die unwillkührliche Verrückung des Fixationspunktes, wie wir sie weiter unten noch kennen lernen werden, eine scharfe Beobachtung von Doppelbildern und demgemäfs eine scharfe

1) Beiträge zur Physiologie des Sehorgans.

Messung der erforderlichen Stellung der gleichen Kreise verhindert. Ein kleiner Umweg führt hier zum Ziele. Da wir Längendimensionen in *allen* Meridianen schätzen nach der Gröfse der von den Bildern bedeckten Netzhautstrecke, also AF gleich AB gleich AC, so mufs bei Absperrung der inneren Netzhauthälften (der Theile AD und AC) der reelle Kreis AF in horizontaler Richtung bedeutend zusammengeschoben, bei Absperrung der äufseren Netzhauthälften (AB und AE), wenn die Verschiebung der Ellipsen hinreichend grofs, horizontal verlängert erscheinen. Dieses findet wirklich statt, zugleich nimmt man wahr, dafs die F und G zunächst gelegenen Theile des Kreises nicht eine continuirliche Curve, sondern einen Winkel bilden, wie es die Figur leicht begreifen läfst. Weiter mufs der Kreis bei einer Knickung seiner Ebene in der Linie FG als ein Kreis erscheinen, sobald jede Hälfte auf der Gesichtslinie im Fixationspunkt senkrecht steht; die hierzu erforderlichen Flächenwinkel müssen bei Absperrung der äufseren Netzhauthälften die Convexität, bei Absperrung der inneren die Concavität dem Beobachter zukehren, stets aber 2φ zu 180° suppliren. Die Identität der bei beiden Modi für dasselbe φ erforderlichen Winkel ergiebt alsdann einen Schlufs auf die Lagerung der identischen Punkte.

	$f=$	70	80	90	100	120	150	175	200
Absperrung	d. innern Hälften	130°	137°	141°	145°	147°	151°	161°	167°
	d. äufsern Hälften	129°	137°	140°	144°	148°			
	$180° - 2\varphi$	131°	136°	141°	146°	150°	156°	159°	162°

Hiernach ist folgender Satz erwiesen: *die identischen Netzhautpunkte sind bestimmt* 1) *durch die identischen* (in den Sekundärstellungen um gleiche Winkel gegen die Visirebene geneigten) *Meridiane und* 2) *durch die identischen* (um die beiden Punkte des directen Sehens mit gleichen

Radien geschlagenen) *Kreise*. Beide Netzhäute sind congruent, nicht symmetrisch.

Es wird uns nun leicht seyn, die Punkte des Raumes aufzusuchen, deren Richtungsstrahlen bei einer bestimmten Fixation identische Punkte treffen, also nur einen einzigen Eindruck, d. i. keine Doppelbilder veranlassen. In einem solchen Punkte müfsten sich die Richtungslinien zweier identischen Punkte schneiden, hierzu also beide Linien *in einer Ebene liegen*. Da nun bei einer Sekundärstellung beide horizontalen Meridiane in der Visirebene gelegen sind, so giebt es für sämmtliche identischen Punkte derselben Durchschnittspunkte ihrer Richtungslinien, und zwar gelegen auf einer durch den Fixationspunkt und die beiden Kreuzungspunkte der Richtungslinien bestimmten Kreislinie. J. Müller. Zur Feststellung der Möglichkeit solcher Durchschnittspunkte für die übrigen Meridiane stelle Fig. 3 Taf. II eine Sekundärstellung dar, wo K und K' die Kreuzungspunkte, Z und Z' die Punkte des directen Sehens, ST und QR die in der Visirebene AKK' befindlichen horizontalen Meridiane, OP und MN zwei beliebige identische, also um gleiche Winkel α gegen die Visirebene geneigte Meridiane bezeichnen. Sind nun MK und OK' Richtungsstrahlen eines und desselben Raumpunktes, liegen sie also mit KK' in einer und derselben Ebene, so ergiebt sich das Verhältnifs ihrer Winkel (ξ und ξ') mit den Gesichtslinien KZ und $K'Z'$ nach der Formel (s. Note II):

$$\cot \xi' = \cot \xi + 2 \operatorname{tg} \varphi \cos \alpha.$$

Da nun nach unserer Feststellung für identische Punkte $\xi = \xi'$ seyn mufs, so kann diese Formel nur erfüllt werden, wenn $\varphi = 0$ oder $\alpha = 90°$, d. h. Durchschnittspunkte der Richtungslinien identischer Netzhautpunkte im Raume existiren für *alle* Netzhautpunkte in der Primärstellung, in den Sekundärstellungen nur für die verticalen und horizontalen, endlich in den Tertiärstellungen nur für die verticalen Meridiane.

Der Inbegriff sämmtlicher Punkte des Raumes, welche ihre Richtungsstrahlen in identische Netzhautpunkte sich

einsenken lassen, *der Horropter*, bildet daher bei einer Primärstellung eine Ebene, bei einer Sekundärstellung giebt es nur eine senkrechte gerade, und horizontale kreisförmige Horopterlinie, in einer Tertiärstellung bleibt nur erstere übrig. Eine physiologische Bedeutung dieses Horopters ist nicht bekannt.

Wir wollen nun nach dieser Feststellung der Lage der identischen Punkte Ebenen, bestimmt durch die Gesichtslinie und je einen Meridian, *Richtungsebenen* und solche einander zugehörige in beiden Augen identische Richtungsebenen nennen. Bei der Fixation irgend eines Punktes werden sich stets je zwei identische Richtungsebenen schneiden, die sämmtlichen geraden Durchschnittslinien derselben eine nach der Augenstellung verschiedene, aber leicht bestimmbare Lage zu einander haben. Jeder Punkt dieser Durchschnittslinien mufs seine Bilder in beiden Augen auf identische Meridiane werfen, aber nicht auf identische Punkte, die Dislocation beider Bilder im gemeinschaftlichen Gesichtsfeld kann somit nur in der Richtung der Durchschnittslinien selbst statt finden. Die Doppelbilder einer geraden Linie, welche in dieser Durchschnittslinie gelegen ist, müssen also genau über einander geschoben erscheinen und sich zum Theil decken, ohne dafs eine seitliche Dislocation im Geringsten vorhanden ist. Die sich nicht deckenden Theile werden nur schwierig zur Wahrnehmung kommen können, da sie einerseits excentrischen Theilen der Netzhaut entsprechen, andererseits von einem und demselben Object herrühren. Somit wird es wahrscheinlich, dafs wir gerade Linien, welche sich in der erwähnten Lage befinden, als einfach gesehene auffassen und diese Lage von allen übrigen im Raume unterscheiden. Da wir es ferner bei der Betrachtung von Gegenständen sehr selten mit Punkten, dagegen fast stets mit geraden Linien zu thun haben, so müssen demgemäfs die Durchschnittslinien identischer Richtungsebenen für eine solche Betrachtung einen gewissen Werth besitzen.

Bezeichnen in Fig. 4 Taf. II K und K' die Kreuzungs-

punkte beider Augen, welche in *einer Tertiärstellung nach oben* einen Punkt (diesseits der Ebene der Zeichnung) in der Medianlinie der Art fixiren mögen, dafs diese auf der Ebene der Zeichnung in M senkrecht steht, so werden die (identischen) verticalen Richtungsebenen letztere in KC und $K'C$ schneiden und diese Durchschnittslinien mit einander einen Winkel $=2\xi$, gleich dem doppelten Winkel der Raddrehung eines jeden Auges, bilden. Die Richtungsebenen zweier anderer identischer Meridiane, welche gegen die verticalen je um den beliebigen Winkel α geneigt sind, werden durch die Ebene der Zeichnung in Geraden durchtreten, welche *annähernd* mit KC und $K'C$ gleiche Winkel α bilden; KD und $K'D$ müssen aber alsdann, da noch $\angle K'EC = KED$, ebenfalls einen Winkel $=2\xi$ einschliefsen. Die Durchschnittspunkte sämmtlicher Durchschnittslinien identischer Richtungsebenen mit der Ebene KCK' liegen also auf einer Kreislinie, bestimmt durch die Grundlinie KK' als Sehne und den Peripheriewinkel 2ξ. Diese Kreislinie ist nun offenbar ein Ort der Durchschnittslinien von je zwei identischen Richtungsebenen im Raume, den zweiten Ort bildet der Fixationspunkt, *jene Durchschnittslinien bilden somit den Mantel eines schiefen kreisförmigen Doppelkegels, dessen Spitze im Fixationspunkt gelegen, dessen Höhe gleich der Länge der Medianlinie (f) und dessen Basis durch den eben bezeichneten Kreis gegeben ist.*

Lassen wir an unserm Doppelkegelmantel aus später anzuführenden Gründen die dem Bogen $KC'K'$ entsprechenden Theile unberücksichtigt, so bleiben zwei gekrümmte Flächen übrig, von denen bei einer Tertiärstellung nach oben die oberhalb der Visirebene gelegene sich jenseits einer im Fixationspunkt auf der Visirebene Senkrechten erstrecken und dem Beobachter ihre Convexität zukehren, während die unterhalb der Visirebene befindliche, diesseits jener Senkrechten gelegen, mit ihrer Concavität nach dem Beobachter schauen wird. Für eine Tertiärstellung nach unten mufs das Entgegengesetzte stattfinden; die oberhalb der Visirebene gelegene Fläche mufs diesseits jener Senk-

rechten ihre Concavität, die unterhalb jenseits der Senkrechten ihre Convexität dem Beobachter zuwenden. Da der Winkel der Raddrehung abnimmt, je mehr man sich der Sekundärstellung nähert, so mufs hiermit auch die Stärke der Krümmung, wie die Abweichung von der Verticalen abnehmen; endlich *in der Sekundärstellung selbst die Fläche der Durchschnittslinien eine Ebene seyn, welche auf der Medianlinie im Fixationspunkt senkrecht steht.*

Betrachtet man nun einen Stern, dessen Strahlen *in einer Ebene* liegen, mit scharfer Fixation seines Mittelpunktes in einer Tertiärstellung nach oben, so scheinen die oberhalb der Horizontalen gelegenen Halbstrahlen eine concave, die unterhalb gelegenen eine convexe Fläche zu bilden; führt man den Stern in eine Sekundärstellung, so erscheint er eben; führt man ihn hierauf in eine Tertiärstellung nach unten, so bilden die Halbstrahlen über der Horizontalen eine convexe, die unterhalb gelegenen eine concave Fläche. Steht hierbei die Medianlinie auf der Ebene des Sterns senkrecht, so erscheint der verticale obere Halbstrahl bei einer Tertiärstellung nach oben dem Beobachter zu-, bei einer Tertiärstellung nach unten von dem Beobachter abgeneigt. Neigt man den Stern gegen die Visirebene um die horizontalen Halbstrahlen, so bleiben die Verkrümmungen in gleicher Weise fortbestehen. Biegt man dagegen die Halbstrahlen im Mittelpunkt zu dieser Dislokation in entgegengesetzter Richtung, so kann man eine scheinbare Ebene herbeiführen und zwar bei einer Tertiärstellung nach oben durch Producirung einer oberhalb der Horizontalen convexen, unterhalb derselben concaven Fläche; umgekehrt für eine Tertiärstellung nach unten. Wir sehen also einen Stern eben, wenn wir die Strahlen eine jener Fläche der Durchschnittslinien ähnliche Fläche einnehmen lassen, ferner einen ebenen Stern eine Dislocation in entgegengesetzter Richtung darbieten.

Befestigt man auf einem geraden, dünnen Stab einen anderen senkrecht und dreht ersteren um letzteren als Axe während einer Fixation des Fufspunktes in einer Tertiär-

stellung, so beobachtet man eine der obigen Verziehung des ebenen Sternes entsprechende Dislocation des gedrehten Stabes, besonders dann, wenn die Axe sich in der Verlängerung der Medianlinie befindet.

Dieses Experiment führt zur Nachweisung der Identität der construirten und der beobachteten Flächen. Ein starker Holzständer *AB* (Fig. 5 Taf. II), senkrecht auf dem viereckigen Fuſsbrett, trägt eine senkrechte Durchbohrung, in welcher sich die starke Eisenstange *DC* mit Angabe ihrer Drehung an einer in *D* angebrachten Kreistheilung drehen läſst, die dünne Drahtstange *EF* ist in *C* mittelst eines Charniergelenks, also nur beweglich in der Ebene *DEF*, angebracht, schwarz angestrichen und auf ihr ein feiner weiſser Faden der Länge nach ausgespannt. Der ganze Apparat wird durch Neigung des Fuſsbrettes gegen den Horizont in eine solche Lage gebracht, daſs ich *C* in einer starken Tertiärstellung nach oben bequem fixiren kann und der Neigungswinkel des Apparates genau mit der Erhebung meiner Visirebene über die Horizontalebene des Kopfes übereinstimmt; hierzu müssen sich *DC* genau in der Verlängerungslinie der Medianlinie, ihre Doppelbilder in der Visirebene befinden. Der Stab *EF* wird in eine solche Lage gebracht, daſs er senkrecht auf der Medianlinie erscheint, die Messung des Winkels *ECD* (μ) bei verschiedenen Drehungswinkeln um die Axe *CD* (ν) ergiebt die gesuchte Abweichung von der auf der Medianlinie senkrechten Ebene. (S. d. Note III).

$v =$	0°			15°			30°			45°		
	Beob-achtet	Berechnet		Beob-achtet	Berechnet		Beob-achtet	Berechnet		Beob-achtet	Berechnet	
		Ellipse	Kreis		Ellipse	Kreis		Ellipse	Kreis		Ellipse	Kreis
$f = 100$ $+ 30°$	78° 51′	78° 47′	77° 55′	78° 30′	78° 20′	77° 31′	76° 50′	76° 50′	76° 8′	72° 52′	73° 42′	73° 10′
$f = 120$ $+ 20°$	81° 31′	81° 52′	81° 37′	80° 21′	81° 33′	81° 20′	77° 31′	80° 29′	80° 31′	73° 54′	78° 14′	78° 14
$f = 130$ $+ 20°$	82° 54′	81° 56′	81° 44′	82° 4′	81° 37′	81° 27′	79° 18′	80° 36′	80° 28′	72° 52′	78° 23′	78° 23′

$v =$	60°			70°			80°		
	Beob-achtet	Berechnet		Beob-achtet	Berechnet		Beob-achtet	Berechnet	
		Ellipse	Kreis		Ellipse	Kreis		Ellipse	Kreis
$f = 100$ $+ 30°$	65° 22′	67° 10′	66° 50′	61° 19′	58° 3′	57° 59′	51° 8′	38° 56′	39°,4′
$f = 120$ $+ 20°$	67° 20′	73° 44′	73° 37′	64° 29′	66° 15′	66° 42′	54°	49°	49°,41
$f = 130$ $+ 20°$	68° 64′	73° 37′	73° 47′	65° 53′	66° 39′	66° 59′	57° 53′	47° 27′	50°,4

Die Zusammenstellungen der Berechnungen für Ellipse und Kreis ergiebt, dafs die Annahme einer kreisförmigen Basis, also eine sehr einfache Rechnung, unseren Anforderungen vollkommen genügt. Was nun die Beobachtungen betrifft, so können die Werthe, wenn *v* 70° überschreitet, wegen der starken Dislocation und der Schwierigkeit der Beobachtung nicht in Betracht kommen. Die übrigen Unterschiede zwischen Beobachtung und Berechnung, selbst die von 6° sind zu gering, um Zweifel an einer fast vollständigen Uebereinstimmung der berechneten und beobachteten Flächen zuzulassen.

Hiernach sind also folgende Sätze bewiesen: *Wir sehen gerade Linien mit beiden Augen nur dann senkrecht auf der Medianebene unseres Körpers, wenn sie liegen in der Fläche der Durchschnittslinien identischer Richtungsebenen.*

Auf diese Fläche, für welche ich den Namen *Normalfläche* vorgeschlagen habe, beziehen wir nun zufolge des obigen Experimentes die im Raum aufserhalb derselben gelegenen Punkte mittelst unserer Hülfsmittel zur Beurtheilung der Tiefendistance. Setzen wir letztere nicht in Thätigkeit oder bieten die Objecte uns keine Anhaltspunkte, so verlegen wir diese einfach in die Normalfläche. Beobachtet man vor einem dunklen Hintergrunde drei verschieden farbige kleine Objecte *A*, *B*, *C* in der Stellung Fig. 6 Taf. II bei scharfer Fixation von *B*, so nimmt man bei Verrückung von *A* oder *C* eine seitliche lineäre Fortbewegung ihrer Doppelbilder wahr. Eine genaue Betrachtung ergiebt aber ein Fortrücken derselben auf einer und derselben Linie *ED*; bei einem bestimmten Gröfsenverhältnifs von *AB*, *BC* und *f* deckt sich je ein Doppelbild von *A* und *C*, sie fallen sogar vollkommen in einander. Dieses findet statt, wenn die Bilder von *A* und *C* möglichst auf identische Netzhautpunkte fallen. Die Beobachtung der hierzu erforderlichen Gröfsen von *AB*, *BC* und *f* würde sogar zu einer Bestimmung der Normalflächen führen, wenn man nicht zu grofse Objecte *A* und *C* und zu wenig excentrische Netzhautpunkte wählen müfste, um das Decken der Doppelbilder

wahrzunehmen. Doch ergaben sich bei gleichbleibenden Gröfsen von AB und AC in Sekundär- und Tertiärstellungen Differenzen von f, welche mehrere Centimeter betrugen.

Die oben aufgeworfene Frage beantwortet sich also folgendermafsen: *Wir lokalisiren einen Gesichtseindruck beim Sehen mit zwei Augen auf den Richtungslinien in die Durchschnittspunkte derselben mit der jeweiligen Normalfläche, wenn Mittel zur Beurtheilung der Tiefe fehlen; im entgegengesetzten Falle in Punkte diesseits oder jenseits der Normalfläche, entsprechend der Gröfse dieser Mittel.* Beim Sehen mit einem Auge dient wahrscheinlich die durch die Erfahrung bekannte Normalfläche ebenfalls zur Norm.

Diese Betrachtung führt zu der weiteren Frage: Welches sind unsere Mittel, um die Objecte auf die Normalflächen zu beziehen, um also die Tiefe zu beurtheilen?

Bekanntlich hat Brücke [1]) für den körperlichen Effect des Stereoskops die Erklärung gegeben, dafs er beruhe auf einer Reihe von Veränderungen des Convergenzwinkels unserer Gesichtslinien, mittelst deren wir vorher existirende Doppelbilder zu einfachen machen und den Objecten dann in Bezug auf früher einfach gesehene eine andere Tiefendistanz im Raume anweisen. Wir würden also bei den beiden stereoskopischen Bildern Fig. 7 Taf. II in dem gemeinschaftlichen Bilde zwischen den einander correspondirenden Mittelpunkten A und A' und zwei anderen correspondirenden Punkten B und B' nur dann eine Tiefendifferenz wahrnehmen, wenn $BB' \lesseqgtr AA'$. Dann müssen sich aber folgende Erscheinungen einstellen:

1) Der entgegengesetzte körperliche Effect mufs eintreten, wenn wir die Zeichnungen mit einander vertauschen. War früher $BB' > AA'$, so wird es jetzt $< AA'$, der entsprechende Punkt im gemeinschaftlichen Bilde liegt jetzt somit diesseits des Mittelpunktes, wenn er früher jenseits

1) Müller's Archiv 1841.

lag. Die einfachen stereoskopischen Zeichnungen lassen diesen pseudoskopischen Effect leicht hervortreten. Dove[1]). Bei den complicirteren treten noch die übrigen Mittel zum körperlichen Sehen (besonders Perspective und Beleuchtung) mit in Thätigkeit und wirken dieser Pseudoskopie entgegen; doch lassen *freie* Gegenstände, bei denen die Wirkung letzterer Mittel fehlt (auf Zeichnungen einer Strafse z. B. eine frei hängende Laterne) nach dem Umtausch der Bilder ebenfalls diese Differenz des Effectes wahrnehmen.

2) Verringern oder vermehren wir in unseren Zeichnungen während der Beobachtung die relative Differenz von AA' und BB', so werden wir successive andere Tiefendistanzen, also Bewegungserscheinungen in der Tiefe bekommen. Hiernach erklären sich die von Dove[2]) und Halske[3]) gemachten Experimente. Nimmt man zum Stereoskopiren zwei Kreise mit radiär gestellten Pfeilen und dreht dieselben um ihre fixirten Mittelpunkte in entgegengesetzter Richtung, so scheint das gemeinschaftliche Bild des Pfeiles in der Medianebene unseres Körpers zu schwingen.

3) Die gewöhnlichen stereoskopischen Zeichnungen werden für eine Convergenzstellung unserer Augen auf einem fernen Punkt aufgenommen, so dafs einer Entfernung correspondirender Punkte BB', gröfser als AA', eine Verkleinerung des Convergenzwinkels entspricht, also dem Punkte B eine gröfsere Entfernung als A zugemessen wird, wenn wir das gemeinschaftliche Bild durch eine Convergenzstellung auf einen Punkt jenseits der Ebene der Zeichnungen produciren. Rufen wir dagegen durch Einstellung unserer Gesichtslinien auf einen Punkt diesseits dieser Ebene ein gemeinschaftliches Bild hervor, so wird dieselbe Distanz BB' eine Vergröfserung des Convergenzwinkels im Gegensatz zu AA' verlangen, der Punkt B also näher als A erscheinen. Es begreift sich daher, dafs wir nach dieser zweiten Methode einen pseudoskopischen Effect wie in 1) be-

1) Pogg. Ann. Bd. 83, S. 185.
2) l. c. und 106, S. 655.
3) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 657.

kommen, den richtigen Effect aber dann, wenn wir die Bilder vertauschen.

4) Stellen wir die Bilder auf den Kopf, so kann in den betrachteten Verhältnissen keine Aenderung eintreten. Drehen wir dagegen jedes der beiden um 90° nach derselben Richtung um seinen Mittelpunkt, so mufs der magische Effect ganz schwinden: die einander zugehörigen Punkte werden jetzt die Lage B_1, B_2 (Fig. 7 Taf. II), also noch eine verticale Verschiebung eingenommen haben; da wir nun nicht die Fähigkeit besitzen, verticale Doppelbilder zu vereinigen, so fehlt uns das früher angewandte Mittel zur Beurtheilung der Tiefe. Auch diefs bestätigen am besten einfache stereoskopische Zeichnungen z. B. jene Kreise mit radiär gestellten Pfeilen. Aber auch die komplicirtesten Zeichnungen zeigen bei einer solchen Drehung um 90° das vollkommene Schwinden des magischen Effectes des Stereoskops, trotzdem man auch hier scheinbare Einfachheit im gemeinschaftlichen Bilde ohne störende Doppelbilder vor sich zu haben glaubt; letzteres erscheint wie eine gewöhnliche Zeichnung, wie jedes einzelne stereoskopische Bild für sich. Drehen wir die Bilder um fernere 90° in derselben Richtung, so tritt der körperliche Effect wieder hervor, aber pseudoskopisch, da $B_3 B_4 > A A'$.

5) Endlich mufs ein stereoskopischer Effect bei Zeichnungen, in deren gemeinschaftlichem Bilde gerade Linien sich genau über einander schieben, erzielt werden dadurch, dafs ich auf die doppelt gesehenen Endpunkte derselben beide Gesichtslinien einrichte, sie dadurch zur deutlichen Wahrnehmung bringe und vereinige. Bringt man zwei ungleich lange horizontal gestellte Gerade auf einer Ebene zu einem gemeinschaftlichen Bilde zur Vereinigung, so erscheint dasselbe schräg durch die Ebene hindurchgesteckt. Nimmt man zwei Gerade von gleicher Länge, so sollte allerdings durch Vereinigung der *symmetrisch* gelegenen Endpunkte eine stereoskopische Anschauung ebenfalls erzielt werden; bis jetzt aber kann ich die Neigung, die identisch

gelegenen Endpunkte zu combiniren, nicht hinreichend überwinden.

Die Existenz von Gröfsendifferenzen in den stereoskopischen Zeichnungen nach Art des Unterschiedes zwischen BB' und AA' kann man durch directe Messung leicht nachweisen.

Diese zahlreichen Thatsachen beweisen ganz evident die Richtigkeit der obigen Theorie von Brücke. In Bezug auf das am häufigsten, auch noch in neuester Zeit von Panum[1]) dagegen geltend gemachte Experiment von Dove, welcher selbst bei der eminent kurzen Beleuchtung durch den elektrischen Funken einen stereoskopischen Effect beobachtete, ist zu bemerken, dafs vorläufig die Beweiskräftigkeit noch zu demonstriren ist. Complicirte Zeichnungen, wie sie wahrscheinlich genommen wurden, können natürlich nichts beweisen, da hier noch die unten anzuführenden Momente zur Wahrnehmung des Körperlichen mit in Wirksamkeit treten.

Nachdem uns somit die grofse, bereits früher bekannte Wichtigkeit der Veränderungen der Convergenzwinkel für die körperliche Anschauung entgegengetreten, will ich noch hinzufügen, dafs diese Veränderungen für sich allein zur Producirung eines körperlichen Effectes nicht genügen; es gehört dazu gleichzeitig noch die Existenz von wahrnehmbaren Doppelbildern und die Möglichkeit, sie zu einfachen zu vereinigen. Wie wichtig zunächst jene sind, beweist folgendes Experiment. Spannt man vor einem weifsen Hintergrunde drei hinreichend lange schwarze Fäden parallel so auf, dafs der mittlere sich 5 bis 8^{mm} hinter oder vor der Ebene der beiden äufseren, etwa um 10^{mm} von einander entfernten befindet, und betrachtet sie in einer solchen Lage, dafs sie parallel der Medianebene des Körpers stehen, so nimmt man eine bedeutende Tiefendistanz wahr; diese verschwindet indefs gänzlich oder fast gänzlich, wenn man die Fäden um 90° dreht, also senkrecht auf die Medianebene stellt. Mag man bei der letzteren Stellung irgend

1) Physiol. Untersuch. über das Sehen mit zwei Augen.

welchen Faden fixiren, immer erscheinen die Doppelbilder je eines der beiden anderen über einander geschoben, ihre Wahrnehmung ist also unmöglich; in der ersten Stellung zeigen sie dagegen einen bedeutenden seitlichen Abstand. Die Richtigkeit dieser Erklärung erweist sich dadurch, dafs der angegebene Unterschied zwischen den beiden Stellungen verschwindet, wenn man auf den Fäden einzelne Punkte markirt (etwa durch Aufkleben kleiner Papierstückchen); die Doppelbilder der letzteren gelangen natürlich in allen Stellungen leicht zur Wahrnehmung. — Da uns die Möglichkeit fehlt, unseren Gesichtslinien eine verticale Divergenz zu geben, die eine nach oben, die andere nach unten aus der Visirebene zu entfernen, so können wir vertical verschobene Doppelbilder nicht zur Vereinigung bringen, sondern nur solche mit horizontaler Verschiebung. Diese zweite Anforderung an die Doppelbilder ergiebt sich schon aus den Experimenten unter 4); man überzeugt sich am leichtesten davon bei der stereoskopischen Betrachtung einfacher Zeichnungen, so der obigen Kreise mit radiär gestellten Pfeilen oder auch nicht schattirter, stereoskopischer Zeichnungen eines Cylinders.

Ein anderes bis jetzt in der Physiologie des körperlichen Sehens fast gar nicht berücksichtigtes und dennoch äufserst wichtiges Mittel ist die *Perspective*; die einfache Betrachtung einer stereometrischen Figur beweist die Wichtigkeit derselben. Wir gehen bei der perspectivischen Betrachtung der Körper von der Erfahrung aus, dafs an ihnen die geraden Linien factisch meist rechte Winkel, die krummen Linien Kreise bilden. Nehmen wir daher an ihren Bildern auf unserer Netzhaut andere Winkel oder andere Curven wahr, so verlegen wir die betreffenden Linien so weit diesseits oder jenseits unserer Normalebene, als die Abweichung von jenen einfachen Formen verlangt, d. h. in eine solche Lage, von welcher aus die senkrechte Projection eines rechten Winkels oder Kreises auf unsere Netzhaut dieselbe Abweichung ergeben würde. Offenbar entsprechen nun je einer bestimmten Abweichung hinsicht-

lich der Projection auf unsere Netzhaut zwei reelle Lagen eines rechten Winkels (resp. Kreises), eine diesseits, die andere jenseits der Normalebene. Demgemäfs müssen wir auch bei blofser Anwendung der Perspective eine Verlegung in beide Lagen möglich machen, ja ohne Hinzuziehung neuer Mittel zwischen beiden nicht entscheiden können. Um dieses zu bestätigen, brauche ich nur an die bekannte Erfahrung zu erinnern, dafs wir rein stereometrische Zeichnungen stets in einer doppelten Weise körperlich sehen können. Ein Würfel z. B. erscheint uns bald aus der Ebene der Zeichnung hervorzuragen, bald sich hinter dieselbe zu erstrecken. Ziehen wir eine Lage vor, so sind noch andere Momente zur Beurtheilung des Körperlichen mit in Wirksamkeit. Am deutlichsten beobachtet man begreiflicherweise die Doppelsinnigkeit bei der Ausschliefsung eines Auges. Hierbei kann man auch am bequemsten Bewegungserscheinungen in der Tiefe mittelst der Perspective beobachten, so z. B. durch successive Veränderungen der Winkel in den Zeichnungen.

Ein drittes wichtiges Moment bildet die *Beleuchtung* oder die Vertheilung und Intensität von Licht und Schatten, und mufs ich hier der Behauptung Ludwig's [1]) entgegentreten, dafs »sie keinenfalls einen Einflufs gewinnt innerhalb der deutlichen Sehweite.« Mir ist es möglich zu pseudoskopiren durch blofse Veränderung der Beleuchtung. Verschaffe ich mir ein gemeinschaftliches Bild von zwei neben einander gelegenen, gleichgeformten Uhrschaalen, schneide durch eine Scheidewand die directe Beleuchtung von einer mir gegenüber befindlichen Lichtquelle ab, beleuchte aber beide durch einen vor meine Brust gehaltenen Spiegel, so erscheint mir das gemeinschaftliche Bild convex, wenn mir die Schaalen ihre Concavität, concav, wenn ihre Convexität zukehren.

Fernere Mittel zur Beurtheilung der Tiefe sind alsdann die Accomodation (Czermak) und die relative Gröfse des Netzhautbildes; weiter kommen noch manche andere

1) Lehrbuch der Physiologie 2. Auflage.

Momente von geringerer Wirksamkeit hinzu, so z. B. das Verdecktwerden eines Gegenstandes durch den anderen u. s. w.

Sämmtliche angeführten Mittel können nun in den verschiedensten Combinationen einander unterstützend oder einander hemmend ihre Wirkung äufsern. Unser Urtheil wird sich dann nach der Stärke der einzelnen, andererseits nach unserer Aufmerksamkeit auf dieselben bestimmen lassen. Einen Widerstreit unter ihnen führt vielleicht am passendsten folgendes Experiment vor Augen. Befestigt man auf einer Drahtstange concentrisch gestellte Kreise, und fixirt den gemeinschaftlichen Mittelpunkt mit beiden Augen aus geringer Entfernung in einer Sekundärstellung, so erscheint die Figur wegen der S. 72 angedeuteten Abplattung der Kreise in verticaler Richtung mittels der Perspective als flacher Kegelmantel; diese Krümmung tritt aber weit stärker hervor in einer Tertiärstellung, ja es erscheint jetzt die gerade Drahtstange durch diesen Kegel schief hindurchgesteckt und zwar bei einer Tertiärstellung nach oben mit seiner obern Hälfte diesseits, bei einer Tertiärstellung nach unten jenseits der Fläche des Kegelmantels. Achtet man jetzt scharf auf die Durchschnittspunkte, so beobachtet man nach einiger Zeit eine Knickung der Kreise an diesen Stellen (um der unmittelbaren Deckung an diesen Punkten Rechnung zu tragen).

Eine einfache Betrachtung der Verhältnisse lehrt aber, dafs bei der oben besprochenen Verziehung eines ebenen Sternes in einer Tertiärstellung nur ein körperliches Moment zur Wirksamkeit kommt, nämlich die Veränderung der Convergenzwinkel und Vereinigung von Doppelbildern. Sämmtliche Sternstrahlen geben bei scharfer Fixation des Mittelpunktes Doppelbilder und zwar kreuzen sich je zwei Doppelbilder gerade in dem Mittelpunkte. Verrücke ich nun meinen Fixationspunkt auf der Meridianlinie, so werden die Kreuzungspunkte der Doppelbilder nicht mehr in einen einzigen zusammenfallen, sondern sich je auf ihrem zugehörigen Sternstrahl verschieben, und zwar für eine Ter-

tiärstellung nach oben bei Fixation eines Punktes diesseits des Sternmittelpunktes oberhalb, im entgegengesetzten Falle unterhalb der Horizontalen. Diese Kreuzungspunkte stellen dar die Durchschnittspunkte eines jeden Sternstrahles mit den successiv im Raume producirten Normalflächen. Nach S. 33 verlege ich nun die zu *einer* bestimmten Normalfläche gehörigen Durchschnittspunkte in *eine* Ebene, die sämmtlichen successiv gewonnenen Durchschnittspunkte werde ich also versetzen auf eine Fläche, welche eine ungefähr gleiche, aber entgegengesetzte Krümmung besitzt wie eine der producirten Normalflächen. Ist diese Erklärungsweise richtig, so ergeben sich folgende Consequenzen: 1) kann bei irgend welcher Drehung des Sternes um seine Horizontale nie eine wesentlich abweichende Dislokation eintreten, da die successiven Kreuzungspunkte der Doppelbilder ihre relative Lage zu einander in derselben Weise beibehalten; 2) knicke ich den ebenen Stern in dem verticalen Strahl, so werden jetzt zwei Sternstrahlen vollkommen in der ersten Normalfläche liegen, also im Fixationspunkt senkrecht erscheinen, die übrigen Strahlen müssen dann zu beiden Seiten jener beiden wiederum eine der Krümmung der Normalflächen entgegengesetzte Dislokation darbieten.

Ferner begreift sich jetzt leicht, dafs eine Verziehung in den horizontalen Sterntheilen nur mit grofser Schwierigkeit erlangt werden kann, da die starke Krümmung der horizontalen Theile der Normalflächen eine starke Verrückung des Fixationspunktes verlangen würde, um neue Durchschnittspunkte mit neuen Normalflächen zu produciren; weiter erklärt es sich, dafs die KCK' (Fig. 4 Taf. II) entsprechenden Theile unseres Doppelkegelmantels ganz aufser Betracht fallen müssen, da auf diesen Theilen gelegene Punkte ihre Bilder auf *symmetrischen*, nicht identischen Netzhauttheilen entwerfen.

Bei der Betrachtung von Körpern mufs die Verrückung des Fixationspunktes auf der Medianlinie denselben grofsen Effect, dieselbe Wirkungsweise haben. Hierbei werden wir allerdings das Zusammenfallen der Doppelbilder nicht beob-

achten durch die Punkte des directen Sehens, sondern durch excentrisch gelegene Netzhautpunkte. Da aber das Zusammenfallen von Doppelbildern ziemlich scharf beobachtet werden mufs, um solche präcisirte Raumvorstellungen zu veranlassen, so werden nur Netzhautpunkte mit geringer Excentricität in Betracht kommen können. Doch wird man begreifen, dafs durch Beurtheilung der dem Fixationspunkt zunächst gelegenen Punkte eines Körpers eine scharfe räumliche Vorstellung auch für die entfernteren gewonnen werden kann, wenn wir über die Beziehungen dieser zu jenen auf sonstige Weise schon im Klaren sind; liegen sie z. B. mit jenen in geraden Linien, so ist die scharfe körperliche Auffassung vollkommen gegeben. Mittelst einer geringen Ausdehnung des Bereiches der scharfen Wahrnehmung auf unseren Netzhäuten sind wir also im Stande, grofse Effecte für die körperliche Anschauung zu erzielen.

Nach allen diesen Betrachtungen mufs man wohl die Richtigkeit der oben (S. 81) aufgestellten Principien zur Feststellung der Punkte auf den Richtungslinien, in welche wir die Gesichtseindrücke lokalisiren, zugeben. — Was noch den innigen Zusammenhang, um nicht zu sagen, die Identität der Richtungsstrahlen der Lichtkegel und der Richtungslinien der Lokalisation anbelangt, so sey hier noch gestattet, die Vermuthung auszusprechen, dafs wahrscheinlich die Licht percipirenden Elemente der Netzhaut, die Stäbchen, sämmtlich ihre Längsaxe gerichtet haben nach dem Kreuzungspunkt.

Zum Schlusse möge es noch erlaubt seyn, einen Ueberblick über die Gröfse der oben erwähnten Raddrehungen (ξ) in den Tertiärstellungen bei Fixation eines Punktes in der Medianebene zu geben.

f = Neigg.	70	80	90	100	110	120	130	150	175	200	230
+ 40°					4° 29′					3°	
+ 30°		4° 44′		3° 48′			2° 44′		2°	1° 40′	0° 56′
+ 20°		3° 25′	3° 4′	2° 47′	2° 26′	2° 15′	2° 3′	1° 51′	1° 22′	1° 1′	0° 50′
+ 10°		2° 26′	1° 57′	2°	1° 54′	1° 48′	1° 45′	1° 30′		0° 56′	0° 35′
Horizont.				1° 16′	0° 59′	0° 44′	0° 38′		0° 29′		0° 20′
— 10°	1° 45′	1° 25′	1° 10′		0° 56′		0° 50′		0° 41′	0° 26′	0° 18′
— 20°				0° 50′			0° 38′	0° 35′		0° 23′	0° 15′
— 30°		0° 44′		0° 20′		0° 23′				0° 15′	0
— 35°	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0
— 40°	— 0° 56′		— 0° 50′	— 0° 33′	— 0° 20′	— 0° 18′	— 0° 18′	0	0	0	— 0° 6′
— 50°	— 2° 41′		— 1° 48′	— 1° 34′							— 0° 18′
— 60°			—	— 2° 12′							— 0° 38′

Note I. Stellt in Fig. 8 Taf. II A den Kreuzmittelpunkt, AC den horizontalen Kreuzschenkel, ACD die Kreuzebene, BGF die brechende Ebene der Hornhaut, AB die Gesichtslinie dar, so soll die Ebene $FBAC$ senkrecht auf ADC, die Ebene $GBAD$ senkrecht auf BGF stehn, dann bildet also $GBAD$ die Brechungsebene, innerhalb welcher die Linie AB dem Einfallsloth um die Differenz $\gamma' - \gamma$ nach BH zugelenkt wird. Bezeichnen wir nun den Winkel, welchen beide Ebenen auf der Kreuzebene abschneiden, mit α und $\angle BAC$ mit $R - \varphi$, so ergiebt das rechtwinklige sphärische Dreieck CDE (mit $\angle C = 90°$): $\operatorname{tg} E = \frac{\operatorname{tg}\alpha}{\cos\varphi}$; ferner das Dreieck GFE (mit $\angle G = 90°$): $\operatorname{tg} GF = \operatorname{tg} E \sin GE$, endlich das Dreieck GFH (mit $\angle G = 90°$):

$$\operatorname{tg} H - \operatorname{tg}\alpha' = \frac{\operatorname{tg} GF}{\sin GH} = \frac{\operatorname{tg}\alpha}{\cos\varphi} \cdot \frac{\sin GE}{\sin GH}.$$

Da nun $GE = 90° - \gamma'$ und $GH = 90° + \gamma$ (der Brechungscoëficient der Hornhaut $n = 1{,}336$), so folgt

$$\operatorname{tg}\alpha' = \frac{\operatorname{tg}\alpha}{\cos\varphi}\sqrt{\frac{1 - n^2 \sin_2\gamma}{1 - \sin^2\gamma}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1).$$

α' bezeichnet den Winkel, um welchen das Kreuz in seiner Ebene zu drehen ist, damit der horizontale Schenkel in die Brechungsebene fällt, somit die Winkelverziehung verschwindet, bei mir 45°, α ist alsdann $= 45° - \frac{\beta}{2}$ und hiermit ist γ zu berechnen.

Note II. Stellt (Fig. 3 Taf. II) $MKK'O$ eine Ebene dar, so ist in den sphärischen Dreiecken DCE und $GFH \angle H = \angle E$. Da nun $\angle EC = 90° + \varphi$ und $\angle HF = 90° - \varphi$, ferner $\angle C = \angle F - \alpha$, so

$$\operatorname{cotg}\xi \cos\varphi = \operatorname{cotg} E \sin\alpha - \sin\varphi\cos\alpha$$
$$\operatorname{cotg}\xi' \cos\varphi = \operatorname{cotg} H \sin\alpha + \sin\varphi\cos\alpha$$

folglich

$$\operatorname{cotg}\xi' = \operatorname{cotg}\xi + 2\operatorname{tg}\varphi\cos\alpha \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2).$$

Note III. Um die Berechnung des Kegelmantels genau zu machen, mufs ich die Schiefstellung der Hornhäute einerseits und die Neigung der Tangentialebene der Netzhäute gegen eine auf der Medianlinie senkrechte Ebene andererseits berücksichtigen. Suche ich also in einer solchen Ebene die Durchschnittslinien der Richtungsebenen *nach ihrem Austritt aus dem Auge*, so lege ich am einfachsten jene Ebene wieder durch die beiden Kreuzungspunkte K, K' (Fig. 9 Taf. II), und in derselben durch den Mittelpunkt der Grundlinie M ein Coordinatensystem. Dann ergeben sich für die beiden Durchtrittslinien (DK und DK') identischer Richtungsebenen die Formeln:

$$\left.\begin{array}{l} y = m\,x + d \\ y = m_{,}x - d \end{array}\right\} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3).$$

In einer Tertiärstellung zeigen nun (nach S. 16) je zwei identische Richtungsebenen nicht dieselbe Neigung gegen die Visirebene, sondern die eine

gleich $\alpha' + \xi$, die andere $\alpha' - \xi$; diese Flächenwinkel werden nach dem Austritt aus dem Auge in der auf der Medianlinie senkrechten Ebene Winkel abschneiden, deren Gröfse sich aus Formel (1) bestimmt; somit haben die Richtungsconstanten die Werthe:

$$m = \operatorname{tg}(\alpha' - \xi) \cos\varphi \sqrt{\frac{1-\sin^2\gamma}{1-n^2\sin^2\gamma}}$$

$$m_{,} = \operatorname{tg}(\alpha' + \xi) \cos\varphi \sqrt{\frac{1-\sin^2\gamma}{1-n^2\sin^2\gamma}}$$

Setzen wir:

$$\cos\varphi \sqrt{\frac{1-\sin^2\gamma}{1-n^2\sin^2\gamma}} = \lambda,$$

so bekommen wir aus (3) als Ort der Durchschnittspunkte von DK und DK':

$$\lambda^2 x^2 - 2 d \lambda x \operatorname{ctg} 2\xi + y^2 = d^2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4).$$

Die gesuchte Curve ist also eine Ellipse, deren Mittelpunkt um $\frac{d \operatorname{cotg} 2\xi}{\lambda}$ von M absteht, deren kleine Axe $b = \frac{d}{\sin 2\xi}$, deren grofse Axe $a = \frac{d}{\lambda \sin 2\xi}$.

Um nun mit Hülfe dieser Ellipse den Winkel μ zu bestimmen, nehme ich noch den Mittelpunkt der Grundlinie als Scheitel der Ellipse (die wahre Entfernung zwischen beiden beträgt höchstens 3^{mm} bei einer grofsen Axe a von 250^{mm}); ich habe alsdann mittels der Scheitelgleichung, wenn ich noch $y = x \operatorname{tg} v$ setze:

$$a^2 y^2 = b^2 (2 a x - x^2) = a^2 \operatorname{tg}^2 v\, x^2$$

$$x = \frac{2 a b^2}{a^2 \operatorname{tg}^2 v + b^2}.$$

Da nun $MD = \frac{x}{\cos v}$, so ist $\operatorname{tg}\mu = \frac{MD}{f} = \frac{x}{f \cos v}$ zu berechnen.

Für den Kreis ergiebt Fig. 4 Taf. II:

$$MC = \frac{d}{\operatorname{tg}\xi},\quad MD = MC \cos v,$$

$$\text{also } \operatorname{tg}\mu = \frac{d \cos v}{f \operatorname{tg}\xi}.$$

V. *Krystallographische Beiträge;*
von Dr. G. vom Rath in Bonn.

Für den Krystallographen sind gleich wichtig die beiden Klassen der unorganischen Einzelkörper — die Mineralien und die Producte chemischer Laboratorien. Die genaue Formkenntnifs dieser letztern dient nicht allein dem Chemiker zur Erkennung seiner Verbindungen, sondern ist eine unentbehrliche Grundlage für die Untersuchungen des Physikers. In der Krystallform treten die Eigenschaften der Materie in die Erscheinung. Der Zusammenhang ist klar für die physikalischen Eigenschaften; unzweifelhaft aber unerforscht ist er in Hinsicht der chemischen Zusammensetzung. Hier herrschen die beiden grofsen Thatsachen, die Isomorphie und die Heteromorphie. Welches aber die Gränzen ihrer gegenseitigen Herrschaft seyen, wie sie ihre Gebiete durchdringen, ist unbekannt. Auf der Lösung dieser Fragen beruht die Erkenntnifs des Zusammenhanges von der Form und Mischung.

Den gröfsten Theil der untersuchten Krystalle übergab mir Professor Baumert, welchem ich für diese freundschaftliche Unterstützung aufrichtigen Dank sage. Die Messungen wurden mittelst eines einfachen Oertling'schen Reflections-Goniometer ausgeführt.

1. Parabansäure $C_6 H_2 N_2 O_6$.

Die folgenden Messungen beziehen sich auf eine Parabansäure, die nicht nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Einwirkung von Salpetersäure auf Harnsäure, sondern durch freiwillige Umsetzung des Alloxans erhalten wurde. Prof. Baumert theilte mir über die Entstehung und das chemische Verhalten der von ihm dargestellten Parabansäure-Krystalle Folgendes mit: »Das Alloxan ist bekanntlich durch verschiedene Einwirkungen sehr leicht zersetzbar. Schon Gregory beobachtete, dafs das wasserhaltige Alloxan beim

längern Aufbewahren sich theilweise in eine Flüssigkeit und Krystalle, die nicht mehr Alloxan waren, verwandelt hatte (Vergl. Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 87, S. 126). »Als ich sie, so sagt er, untersuchte, fand ich kein Alloxan mehr, sondern eine Menge des reinsten Alloxantins, sodann einen schön krystallisirten Körper (*B*), der weder Alloxan noch Alloxantin ist und eine grofse Menge eines dritten noch löslichen Körpers (*C*), welcher stark sauer reagirt«. Die chemische Natur der Körper *B* und *C* hat Gregory, so weit mir bekannt, nicht näher ermittelt.

»Meine Aufmerksamkeit wurde zum ersten Male vor etwa fünf Jahren auf diesen Gegenstand gelenkt, als mir Prof. Duflos eine ähnliche von ihm gemachte Beobachtung mittheilte. Die freiwillige Umsetzung des Alloxans war aber in diesem Falle von einer vollständigen Zertrümmerung der fest verschlossenen Flasche begleitet gewesen, so dafs nur geringe Mengen der neu gebildeten Producte gesammelt werden konnten. Unter diesen liefs sich Alloxantin mit Leichtigkeit nachweisen.«

»Im vorigen Sommer hatte ich Gelegenheit diese Umwandlung an einem Alloxan-Präparate sich wiederholen zu sehen, das erst seit einigen Wochen dargestellt und aus der warm gesättigten, noch etwas Salpetersäure enthaltenden Lösung in sehr grofsen Krystallen angeschossen war. Die Zersetzung war auch diefsmal mit explosionsartiger Gewalt erfolgt, denn ich fand nicht nur die Flasche, welche zum Aufbewahren des Alloxans gedient hatte, bis auf das untere Dritttheil zu kleinen Splittern zerschmettert, sondern noch andere in der Nähe befindliche Präparatengläser arg beschädigt. Der Ueberrest der Flasche enthielt eine roth gefärbte, stark sauer reagirende Flüssigkeit, untermischt mit undeutlichen gelblichen Krystallen, die nach ihrer Reinigung die charakteristischen Reactionen des Alloxantins zeigten. Als die saure Flüssigkeit einige Tage unter einer Glocke über Aetzkalk gestanden hatte, schieden sich Krystalle aus. Sie wurden durch zweimaliges Umkrystallisiren rein erhalten. Ihre chemische Untersuchung, deren wesentliche Er-

gebnisse ich hier mittheile, läfst keinen Zweifel, dafs sie Parabansäure sind.«

»Sie reagiren stark sauer, lösen sich leicht in Wasser, schmelzen beim Erhitzen unter Ausstofsen eines stechenden nach Blausäure riechenden Dampfes, und hinterlassen eine schwer verbrennliche Kohle. In verdünnter wässeriger Lösung mit Ammoniak neutralisirt, geben sie mit Kalksalzen sogleich keine Fällung; letztere tritt aber nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen ein. Der gebildete Niederschlag löst sich leicht in Salzsäure, schwieriger in Essigsäure. In concentrirter wässeriger Lösung scheiden sich bei Zusatz von Ammoniak nadelförmige Krystalle von oxalursaurem Ammoniak aus. Ich habe aus dem oxalursauren Ammoniak die entsprechende Silberverbindung dargestellt und diese analysirt: 0,3085 Grm. Substanz hinterliefsen nach dem Verbrennen 0,1395 Grm. Silber = 45,21 Proc. Die Theorie verlangt 45,19 Proc. Silber.«

»Ein anderer Theil der Säure wurde in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Baryt bis zur erfolgten Neutralisation erwärmt. Nach dem Erkalten des Filtrats schied sich ein krystallinischer Körper ab, der wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, aus rhombischen Tafeln bestand. Dieses Barytsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und enthält kein Krystallwasser.«

0,475 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,276 Grm. $BaO\,SO_3$.

0,397 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,2225 Grm. Kohlensäure und 0,064 Grm. Wasser.

Rechnet man zu der direct gefundenen Kohlensäure die bei dem Baryt zurückgebliebene (0,0437 Grm.), so erhält man folgendes Resultat der Analyse:

		Berechnet	Gefunden.
C_6	— 36	18,0	18,2
H_3	— 3	1,5	1,7
N_2	— 28	—	—
Ba	— 68,5	34,3	34,1
O_8	— 64	—	—
	199,5	100	100

Diefs entspricht der Zusammensetzung des oxalursauren Baryts. Berücksichtigt man die die freiwillige Umsetzung des Alloxans begleitende Explosion, so läfst sich die gleichzeitige Bildung von Kohlensäure mit grofser Wahrscheinlichkeit voraussetzen. Der Zersetzungsprocefs kann unter dieser Annahme durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$\underset{\text{Alloxan}}{3\,(C_8\,N_2\,H_2\,O_8)} = \underset{\text{Alloxantin}}{C_{16}\,H_4\,N_4\,O_{14}} +$$

$$+ \underset{\text{Parabansäure}}{C_6\,H_2\,N_2\,O_6} + \underset{\text{Kohlensäure}}{C_2\,O_4}.$$

Es würde diefs die schon von Fehling (Vergl. chemisches Handwörterbuch 2. Auflage, Artikel Alloxan) ausgesprochene Vermuthung bestätigen.

Krystallsystem, zwei- und eingliedrig, (monoklinisch); S. Fig. 1 bis 8 Taf. III. Ausgezeichnet durch die nahe symmetrische Ausbildung der vorderen und hinteren Seite des Krystalls.

Axen-Verhältnifs:

$$a : b : c = 1{,}301318 : 1 : 0{,}616326$$ [1]).

Die Axe a neigt sich nach vorne abwärts, so dafs der Winkel der Axen a und c vorne oben beträgt $92^0\ 54'\frac{1}{2}$. Die Axenfläche beträgt demnach $2^0\ 54'\frac{1}{2}$.

Folgendes sind die von mir beobachteten Flächen nach der Bezeichnung von Weifs und derjenigen von Naumann:

1. Flächenpaare und Einzelflächen mit den Zeichen $(\infty\, c)$
   rhombisches Prisma $l = (a : b : \infty\, c) = \infty P$
   rhombisches Prisma $m = (a : 2b : \infty\, c) = \infty P2$
   Querfläche $a = (a : \infty\, b : \infty\, c) = \infty \bar{P} \infty$
   Längsfläche $b = (b : \infty\, a : \infty\, c) = \infty \breve{P} \infty$
2. Einzelflächen der Endigung mit dem Zeichen $(\infty\, b)$
   vordere schiefe Endfläche $P = (a : c : \infty\, b) = -\bar{P}\infty$
   hintere Gegenfläche $x = (a' : c : \infty\, b) = \bar{P}\infty$
   sehr steile hintere Schiefendfläche $z = (\frac{1}{21} a' : c : \infty\, b)$ [2])
   $= 21\,P\infty$

1) Axe a läuft auf den Beschauer zu, b an ihm vorbei, c steht senkrecht.

2) Ich verhehle mir nicht, dafs diese Flächenformel auffallend und der

3. Flächen aus Diagonalzone von P und x,
vorderes Augit artiges Flächenpaar $0 = (a:b:c) = -P$
hinteres Augit-artiges Flächenpaar $0' = (a':b:c) = P$

Das Verhältnifs der Axen und die Axenschiefe wurden berechnet aus den gemessenen Neigungen:

der Flächen des rhombischen Prismas $m:m = 113^\circ\, 58'$ vorne, (Mittel aus 10 Messungen),

der vordern Schiefendfläche P zur Querfläche $a = 117^\circ\, 42'$ (Mittel aus 32 Messungen),

der hintern Gegenfläche x zur Querfläche $a = 112^\circ\, 57'$ (6 Messungen).

Ich setze neben einander die aus den angegebenen Elementen berechneten Winkelwerthe und die gemessenen. Die in Klammern stehende Zahl hinter den gemessenen Neigungen bedeutet die Anzahl der meist an verschiedenen Krystallen ausgeführten und zum Mittel hinzugezogenen Messungen:

	Berechnet.	Beobachtet.
$m:m$	$= 66^\circ\ 2'$	—
$m:a$	$= 146\ \ 59$	$147^\circ\ 6'$ (6)
$m:b$	$= 123\ \ 1$	—
$l:l$ (über a)	$= 75\ \ 9$	—
$l:l$ (über b)	$= 104\ \ 51$	—
$l:a$	$= 127\ \ 34\frac{1}{2}$	127 34 (9)
$l:b$	$= 142\ \ 25\frac{1}{2}$	142 27 (28)
$m:l$	$= 160\ \ 35\frac{1}{2}$	160 30 (2)
$o:o$	$= 122\ \ 45\frac{1}{2}$	122 14 (4)
$o:P$	$= 151\ \ 22\frac{3}{4}$	151 10 (17)
$o':o'$	$= 120\ \ 50\frac{3}{4}$	120 51 (15)
$o':x$	$= 150\ \ 25\frac{1}{2}$	150 26 (7)
$o:o'$	$= 136\ \ 5\frac{3}{4}$	136 $4\frac{1}{2}$ (10)
$o':P$	$= 123\ \ 28$	123 32 (9)
$o:a$	$= 114\ \ 5$	114 5 (6)

Sprung zwischen den Coëfficienten der beiden hintern Endflächen $(1:\frac{1}{21})$ unvermittelt ist. Die Fläche x für eine blofse Störung oder zufällige Brechung der Querfläche zu halten, verbieten an 9 Krystallen angestellte, übereinstimmende Messungen.

	Berechnet.	Beobachtet.
$o : b$	= 118° 37½′	118° 41′ (6)
$o : m$	= 127 6	—
$o : l$	= 128 55	—
$o' : a$	= 109 49	—
$o' : b$	= 110 34½	119 26 (8)
$o' : m$	= 123 35½	123 54 (1)
$o' : l$	= 126 43½	126 47 (2)
$P : l$	= 106 28	106 33 (9)
$P : m$	= 112 56	
$P : x$ (in Axe c)	= 129 21	129 25 (3)
$P : s$ (über x)	= 68 4	67 50 (2)
$x : s$	= 118 43	118 20 (1)
$s : a$	= 174 14½	174 17 (9)

Die Krystalle der Parabansäure (s. Fig. 1 Taf. III) sind stets tafelförmig ausgedehnt, indem die Querfläche *a* vorherrscht. Die Längsfläche *b* fehlt niemals. Die beiden verticalen rhombischen Prismen erscheinen nur mit schmalen, oft nur linsenförmigen Flächen. *l* ist häufiger und meist mehr ausgedehnt als *m*. Zuweilen fehlt aber auch jede Spur von beiden.

In der Endigung der Krystalle (s. Fig. 2 Taf. III) sind höchst selten die vordere Schiefendfläche *P* und die hintere Gegenfläche *x* gleichmäfsig ausgebildet. Niemals vermifst man *P*, nicht selten *x*, welches zuweilen auf eine linienförmige Kanten-Abstumpfung reducirt ist. Immer ist *P* ausgedehnter als *x*. Umgekehrt verhalten sich in ihrer Ausbildung die beiden augitartigen Flächenpaare. Das hintere *o'* fehlt nicht leicht, herrscht oft allein auf der hinteren Seite des Krystallendes. Das vordere *o* bildet oft nur schmale Abstumpfungen der Combinationskanten zwischen *P* und der Längsfläche *b*, fällt auch wohl einmal ganz fort. Die sehr steile hintere Schiefendfläche *s* ist nicht immer vorhanden, doch ist sie auch nicht selten. Sie erscheint theils mit *x* und dem Paare *o'*, theils mit ersterem oder letzterem allein, theils ausschliefslich die hintere Seite des Krystallendes bildend.

Die Querfläche *a* zeichnet sich vor allen anderen Flächen durch ihre matte Beschaffenheit aus. Sie bietet bei Weitem nicht den glänzenden und vollkommnen Spiegel der übrigen Flächen. Legt man einen Krystall mit seiner Tafelfläche *a* auf einen dunklen Grund und betrachtet ihn genau, so bemerkt man ein Andreas-Kreuz, dessen Arme nach den 4 Ecken der Krystalltafel sich erstrecken. Das Kreuz ist dunkel, da seine durchsichtige Beschaffenheit die Unterlage durchscheinen läfst; der übrige Theil der Fläche ist weifs und undurchsichtig. Diese eigenthümliche Erscheinung, von welcher Fig. 3 Taf. III eine Andeutung geben soll, wird bei keinem der Krystalle vermifst. Zuweilen zeigt die Querfläche *a* eine höchst feine, verticale Streifung. Die Längsfläche *b* ist an einer besondern Eigenthümlichkeit meist sogleich kenntlich. Sie wird nämlich in ihrer Mitte gewöhnlich von einer tiefen, verticalen Rinne zerschnitten. Dieser Schnitt durchsetzt zuweilen die Fläche von oben bis unten, und dringt parallel zur Querfläche bis nahe zur Mitte ein, so dafs alsdann der Krystall wie aus zwei Lamellen gebildet erscheint, welche nur in der Mittellinie parallel der Axe *c* verwachsen sind. Sie bilden indefs nur einen einzigen Krystall. Die inneren Seiten der Rinne werden durch Krystallflächen gebildet, den verschiedenen Flächen der horizontalen Zone. Fig. 4 Taf. III stellt den Querschnitt durch einen wie beschrieben zertheilten Krystall dar. Beide Erscheinungen, diejenige auf *a* und die auf *b* hängen wohl unzweifelhaft mit einander zusammen, und haben ihren gemeinsamen Grund in den Gesetzen des Fortwachsens der Krystalle.

Die vordere Schiefendfläche *P* besitzt, wie mir scheint, den stärksten Glanz. Zuweilen finden sich auf ihr kastenförmige Vertiefungen. Einmal fand ich auf derselben einen einspringenden Winkel (= 178° 58′), dessen Kante horizontal lag. Die steile hintere Endfläche *z* tritt nicht immer allein zwischen *x* und *a* auf, sondern unterbricht zuweilen mehrere Male den oberen Verlauf der Fläche *a*. Die Fig. 5 u. 6 Taf. III stellen naturgetreue sehr vergröfserte Schnitte

durch zwei Krystalle parallel der Axenebene *ac* dar und werden das Gesagte veranschaulichen. An solchen Krystallen spiegelt die Längsfläche *b* in ihrer ganzen Länge genau ein. Die schmalen Prismenflächen erscheinen indefs an denselben Stellen wie die Querfläche gebrochen. Eine deutliche Spaltbarkeit geht parallel der Längsfläche, eine weniger deutliche parallel der Querfläche.

Die von mir untersuchten Krystalle der Parabansäure erreichen die Gröfse von 2 bis $2\frac{1}{2}$ Linie in der Richtung der Axe *c*, von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Linie in der Richtung der Axe *b*, und $\frac{1}{2}$ Linie nach Axe *a*. Fig. 7 Taf. III stellt die Linear-Projection eines Parabansäure-Krystalls dar auf die Axen-Ebene *ab*, ausgeführt nach der zuerst von Quenstedt publicirten Methode.

Die Krystallform der Parabansäure unter Aufstellung derselben chemischen Formel wie oben wurde bereits durch J. Schabus in seiner gekrönten Preisschrift: Ueber die Bestimmung der Krystallgestalten u. s. w. S. 163 [1]), untersucht. Die Schabus'schen Krystalle zeigen eine analoge Flächen-Combination wie die meinigen, was sogleich ins Auge springt, wenn man jene so wendet, dafs die basische Endfläche zur Querfläche wird. Fig. 8 Taf. III ist eine Copie der Schabus'schen Zeichnung. r' wird zur vordern Schiefendfläche. In der Täuschung, dafs unsere beiderseitigen Untersuchungen zu gleichen Resultaten geführt, werden wir noch dadurch bestärkt, dafs Schabus die Neigung $r' : c$ *genau so* angiebt, wie ich sie von $P : a$ gefunden (117° 42'). Auch stimmt die Kante, in welcher das hintere Augit-Paar sich schneidet, überein: $o : o = 120° 52'$ entsprechend in meiner Zeichnung $o' : o' = 120° 50'$. Weiter geht die Uebereinstimmung nicht. Sowohl die Kante des vorderen Augit-Paares ($o' : o'$ Schabus) als auch die Neigung der hintern Schiefendfläche zur Querfläche ($r : c$) weichen durchaus ab von den oben angeführten Winkelwerthen. Bei den von Schabus gemessenen Krystallen müfste

1) S. Rammelsberg, die neuesten Forschungen in der krystallographischen Chemie. Berlin 1857, S. 178.

die Axe *a* sich nach hinten und zwar bedeutend hinabneigen. Vergebens versucht man die von Schabus gemessenen Flächen auf meine Axen-Elemente zurückzuführen. Auf diese bezogen würde Schabus Fläche *r* die Axe *a'* in der Entfernung 0,5453 schneiden. An den von mir beschriebenen Krystallen kann sie demnach unmöglich auftreten. Wie diefs Räthsel zu lösen, mufs ich dahingestellt seyn lassen.

2. Zweifach molybdänsaures Ammoniak. $\mathrm{AmO}, 2\mathrm{MoO_3} + \mathrm{aq}$.

Dargestellt durch Auflösen von Molybdänsäure in Ammoniak und Eindampfen.

Krystallsystem, zwei- und eingliedrig, (monoklinisch) s. Fig. 9 bis 11 Taf. III. Das Ansehen der Krystalle bald tafelförmig bald prismatisch; in der Zuspitzung zwei augitähnliche Flächenpaare. Es verhalten sich die Axenlängen

$$a : b : c = 0{,}62967 : 1 : 0{,}29359.$$

Axe *a* neigt sich nach vorne abwärts, so dafs sie mit der Axe *c* vorne oben den Winkel $91^0\ 12'\tfrac{1}{3}$ bildet. Die Axenschiefe beträgt demnach

$$1^0\ 12'\tfrac{1}{3}.$$

Wie die Fig. 9 u. 10 Taf. III es veranschaulicht, finden sich in der horizontalen Zone zwei rhombische Prismen *l* und *s*, dazu die Längsfläche *b* und zuweilen die Querfläche *a*. Die Endigung wird durch ein vorderes Augit-Paar *o* und ein hinteres *n* gebildet. Den Zonenzusammenhang dieser Flächen lehren folgende Beobachtungen:

Die Fläche *l* bildet oben und unten parallele Combinationskanten mit *o* und *n*, welche Flächen fast gerade auf *l* aufgesetzt sind. Die Fläche *n* bildet parallele Combinationskanten mit *o* und *s*; hat man überdiefs durch eine ungefähre Messung ermittelt, dafs *s* das dreifach stärker geschobene Prisma ist wie *l*, d. h. dafs die langen Diagonalen der Querschnitte jener Prismen sich verhalten wie 3 : 1, wenn die kurzen Diagonalen gleich sind, so erhält man die Linear-Projection, Fig. 11 Taf. III und folgende Zeichen.

1. Für Flächenpaare und Einzelflächen mit dem Zeichen ∞c

rhombisches Prisma $l = (a : b : \infty c) = \infty P$

» » $s = (a : 3b : \infty c) = \infty P3$

Querfläche $a = (a : \infty b : \infty c) = \infty \bar{P} \infty$

Längsfläche $b = (b : \infty a : \infty c) = \infty \breve{P} \infty$.

2. Für die Augit-ähnlichen Flächenpaare

vorderes $o = (a : b : c) = - P$

hinteres $n = (\frac{1}{2} a' : \frac{1}{2} b : c) = + 2P$.

Die Axen-Elemente wurden berechnet aus folgenden drei Kantenwinkeln

des vorderen Augit-Paares $o : o = 150^\circ\ 26'$ (Mittel von 25 Messungen)

des rhombischen Prismas $l : l$ an Axe $a = 115^\circ\ 37'$ (8)

desjenigen unter welchen die vordere Augit-Fläche auf die rhombische Prismenfläche, aufgesetzt ist

$$o : l = 119^\circ\ 38'\ (14).$$

Sogleich ergiebt sich, dafs o (wie auch n) nicht vollkommen gerade auf l aufgesetzt ist, da der ebene Winkel auf l, welcher beiträgt zur Bildung des körperlichen Ecks (osl) $90^\circ\ 38'\frac{1}{2}$ mifst.

Wollte man annehmen, jener ebene Winkel sey ein Rechter, so findet sich rückwärts Kante $\frac{o}{l} = 118^\circ 37'$, während der untere Gränzwerth jener 14 Messungen, deren Mittel angegeben, nur bis zu $118^\circ\ 55'$ hinabgeht.

Aus den mitgetheilten Elementen ergeben sich nun unter Vergleichung der durch Messung gefundenen folgende Kantenwinkel:

	Berechnet	Gemessen
$l : l$ (an Axe b)	$= 64^\circ\ 23'$	$64^\circ\ 28'$ (5)
$l : b$	$= 122\ \ 12$	$122\ \ 6$ (20)
$l : b$ nicht anliegend	$= 57\ \ 48$	$57\ \ 32$ (11)
$s : s$ (an Axe a)	$= 156\ \ 17\frac{1}{3}$	$156\ \ 2$ (7)
$s : b$ über l	$= 101\ \ 51\frac{1}{3}$	$102\ \ 4$ (10)
$s : b$ über s und l	$= 78\ \ 8\frac{3}{4}$	$78\ \ 2$ (7)
$s : l$	$= 159\ \ 39\frac{1}{3}$	$159\ \ 39$ (24)

	Berechnet	Gemessen
s : *l* über *s*	= 135° 56¾′	135° 49′ (1)
l : *a*	= 147 48	147 55 (1)
n : *n*	= 133 4	133 3 (4)
n : *o*	= 115 23	115 37 (14)
n : *o* über *l*	= 76 58½	76 59 (2)
o : *b*	= 104 47	104 48 (16)
o : *b* über *o*	= 75 13	75 3 (4)
n : *b*	= 113 28	113 32 (9)
n : *b* über *n*	= 66 32	66 22 (8)
n : *l*	= 137 20½	137 0 (6)
o : *s*	= 117 50½	
n : *s*	= 133 23¼	133 36 (4)

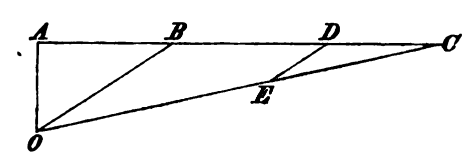
Neigung der Kante $\frac{o}{o}$ zur Axe c = 64° 1′

$\frac{n}{n}$ » » = 47 37′

Die Krystalle gewinnen eine tafelähnliche Ausbildung dadurch, daſs die Flächen des sehr stark geschobenen rhombischen Prismas *s* meist breiter sind als diejenigen des Prismas *l*. Die Längsfläche *b* ist meist schmal, zuweilen fehlt sie auch. Nur ein einziges Mal habe ich eine glatte glänzende Querfläche *a* gefunden. In der Endigung herrscht gewöhnlich das vordere Flächenpaar *o*, welches niemals fehlt. Das hintere Flächenpaar *n* bildet meist nur schmale Abstumpfungen der scharfen Kanten $\frac{o}{s}$, so daſs sich *nn* bei Anwesenheit der Querfläche *a* nicht in einer Kante schneiden. Die Flächen *n* fehlen auch wohl ganz. Sehr selten sieht man das vordere und hintere Flächenpaar im Gleichgewichte ausgedehnt. Die Flächen *n* sind durchaus glänzend und glatt, geben einfache klare Spiegelbilder. Auch die Flächen *o* obgleich sie eine sehr feine Streifung parallel ihrer vordern schiefen Kante tragen und nicht so glänzen wie das hintere Flächenpaar, geben gute einfache Bilder. Die Längsfläche *b* ist perlmutter- und seidenglänzend. Ist sie matt, so braucht man nur die ihm parallel stehende Spaltungsfläche darzustellen, um einen vollkommenen Spie-

gel zu erhalten. Viele Mühe habe ich anwenden müssen, um genügend übereinstimmende Winkelwerthe der rhombischen Prismen zu erhalten, besonders in Bezug auf *s*, das dreifach stärker geschobene. Eine verticale Streifung bringt oft verwaschene Bilder hervor. Auch mufs ich mit Bestimmtheit schliefsen, dafs hier Unregelmäfsigkeiten in den Neigungen sich finden. Auffallender Weise gab bei der Messung die Combinationskante $\frac{s}{l}$ weit übereinstimmendere Resultate als irgend ein anderer Winkel in der horizontalen Zone [1]). Die Neigung $o:l$ liefs sich mit befriedigender

1) Es erscheint nicht unwichtig für den oben bezeichneten Fall, der ja bei zwei- und zweigliedrigen (rhombischen) und zwei- und eingliedrigen (monoklinischen) Systemen häufig vorkommen kann, zu deduciren wie aus der gemessenen Combinationskante zweier rhombischen Prismen die Winkelwerthe dieser beiden letztern sofort gefunden werden. Bei dieser Deduction erfreute ich mich des Rathes von Dr. R. Lipschitz.



In nebenstehender Figur sey: $\angle AOB = \varphi$, gleich dem halben vorderen Kantenwinkel des einen Prismas. $\angle AOC = \psi$, gleich dem halben vorderen Kantenwinkel des anderen Prismas. $ED \mathrel{\#} OB$. Daher $\angle OED = \Omega$, gleich der gemessenen Combinationskante beider Prismen. $AO = a$, $AB = b$, $AC = \mu b$. Nun folgt,

$$\psi - \varphi = 180^\circ - \Omega.$$

$$\operatorname{tg}(\psi - \varphi) = \frac{\operatorname{tg}\psi - \operatorname{tg}\varphi}{1 + \operatorname{tg}\psi . \operatorname{tg}\varphi}.$$

Da nun

$$\operatorname{tg}\psi = \mu \operatorname{tg}\varphi,$$

so ergiebt sich

$$\operatorname{tg}(\psi - \varphi) = \frac{\mu \operatorname{tg}\varphi - \operatorname{tg}\varphi}{1 + \mu \operatorname{tg}\varphi . \operatorname{tg}\varphi}.$$

Dieser Ausdruck führt zu einer quadratischen Gleichung; geordnet aufgelöst giebt sie

$$\operatorname{tg}^2\varphi - \frac{\mu - 1}{\mu \operatorname{tg}(\psi - \varphi)} . \operatorname{tg}\varphi = -\frac{1}{\mu},$$

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\mu - 1}{2\mu \operatorname{tg}(\psi - \varphi)} \pm \sqrt{\left(\frac{\mu - 1}{2\mu \operatorname{tg}(\psi - \varphi)}\right)^2 - \frac{1}{\mu}}$$

Es sey bemerkt, dafs der Werth von μ, d. h. das Tangenten-Verhältnifs der halben vordern Kantenwinkel der beiden Prismen, gemäfs

Genauigkeit ermitteln, da die quer gegen die Vertical-Streifung auf l reflectirten Bilder recht scharf sind.

Die Krystalle des zweifach molybdänsauren Ammoniaks besitzen eine vollkommne Spaltbarkeit parallel der Längsfläche b. In dieser Richtung springt wie bei dem Euklas ein Lichtschein aus dem Innern des Krystalls hervor.

Unter der großen Zahl der mir zur Verfügung stehenden Krystalle sind auch mehrere von tafelförmiger Gestalt, welche nur umgränzt zu seyn scheinen von der Querfläche, der Längsfläche, einer vorderen Schiefendfläche, welche die Kante $\frac{o}{o}$ und einer hintern, welche die Kante $\frac{n}{n}$ abstumpfen würde. Die Querfläche ist stark vertical, die Schiefendflächen parallel ihrer schiefen Diagonalen gestreift. Bei genauerer Bestrahlung überzeugt man sich, daſs bei diesen Krystallen weder die Querfläche, noch die beiden Schiefendflächen wahre Flächen sind, sondern nur den Schein von

den krystallographischen Gesetzen, durch zwei *ungefähre* Messungen sogleich zu bestimmen ist. Der Ausdruck für die $\tang\varphi$ ist zweideutig und zwar liefert er zwei sinnvolle Werthe. Bezeichnen wir mit $\operatorname{tg}\varphi_1$ den einen, mit $\operatorname{tg}\varphi_2$ den andern Werth, so stehen beide in dem Verhältniſs, daſs

$$\operatorname{tg}\varphi_1 \cdot \operatorname{tg}\varphi_2 = \frac{1}{\mu}$$

Den beiden Werthen für $\operatorname{tg}\varphi$ entsprechen auch zwei für $\operatorname{tg}\psi$

$$\operatorname{tg}\psi_1 = \mu \cdot \operatorname{tg}\varphi_1$$
$$\operatorname{tg}\psi_2 = \mu \cdot \operatorname{tg}\varphi_2$$
$$\operatorname{tg}\varphi_2 = \frac{1}{\mu \cdot \operatorname{tg}\varphi_1} = \operatorname{cotg}\psi_1$$
$$\operatorname{tg}\psi_2 = \mu \cdot \operatorname{tg}\varphi_2 = \operatorname{cotg}\varphi_1.$$

Welchen von beiden Werthen für $\operatorname{tg}\varphi$ oder $\operatorname{tg}\psi$ man zu wählen habe, darüber entscheidet sofort eine jener ungefähren Messungen.

Beispiel. $\Omega = 159^\circ\ 39'$. $\psi - \varphi = 20^\circ\ 21'$. $\mu = 3$.

Wählt man im Ausdruck für $\operatorname{tg}\varphi$ den positiven Wurzelwerth, so ergiebt sich

$$\varphi_1 = 57^\circ\ 47\tfrac{1}{2}', \quad \psi_1 = 78^\circ\ 8\tfrac{1}{2}'.$$

Aus dem negativen Wurzelwerthe folgt

$$\varphi_2 = 11^\circ\ 51\tfrac{1}{2}', \quad \psi_2 = 32^\circ\ 12\tfrac{1}{2}'.$$

Welche dieser Werthe zu wählen, kann bei Betrachtung des Krystalls keinen Augenblick zweifelhaft seyn.

solchen haben, dadurch, dafs unzählige Male die Prismenflächen *s* und die Flächenpaare *o* und *n* sich wiederholen.

Aufser den bisher geschilderten regelmäfsigen Krystallen fand ich in dem mir übergebenen Glase noch eigenthümliche Krystallgruppen, welche vermuthlich von einer besondern Abdampfung herrührten. Sie bilden kuglige Aggregate von zahlreichen parallel der Längsfläche tafelförmig gewordenen Krystallen, welche mit ihrer Tafelfläche so aneinander liegen, dafs ihre pheripherischen Theile sich schneller von der Medianebene (Axenebene *ac*) der Krystallgruppe entfernen, als die centralen der Axe *b* näher liegenden Theile. So entstehen auf den Längsflächen dieser Krystallgruppen flach-trichterförmige Vertiefungen.

Während die regelmäfsigen Einzelkrystalle keine Spur von anderen Flächen als die oben bestimmten zeigen, bieten die Krystallgruppen noch eine interessante Fläche dar, welche leicht durch Zonenbeobachtung zu bestimmen ist. Sie gehört einem vorderen Augitpaare an und stumpft einerseits die Kanten $\frac{o}{b}$ ab, fällt also in die Diagonalzone derselben Schiefendfläche, zu der auch *o* gehört. Andrerseits bildet sie parallele Combinationskanten mit *s* und *n*. Die punktirte Linie in der Projectionsfigur Fig. 11 Taf. III stellt diese Fläche dar, der das Zeichen

$$u = (a : \tfrac{1}{3} b : c) = -3P3$$

zukommt. Diefs Flächenpaar würde in seiner schiefen Kante den Winkel 103° 16' messen.

Nachdem ich Messung und Berechnung des zweifach molybdänsauren Ammoniaks vollendet, erfuhr ich, dafs von demselben Salz bereits Messungen von Haidinger und Marignac vorhanden. Ihre Resultate liegen mir nur in Rammelsberg's Supplement vor S. 98. Haidinger's und Marignac's Untersuchungen stimmen in wenig befriedigender Weise mit einander überein. Schwerlich beziehen sie sich auf dieselbe Substanz. Auch scheint die Vergleichung der beiderlei Winkel nicht ganz richtig zu seyn. Der von Marignac gemessene Winkel 115° 59'

bezieht sich auch wohl nicht auf die seitliche Endkante des zwei- und ein-gliedrigen Octaëders o^2, o'^2, sondern auf die Combinationskante der beiden Augitpaare o und o'^2. Dann stimmen Marignac's Messungen auch wohl mit den meinigen überein; Marignac fand:

$$o:o = 150^\circ\, 24',\ n:o = 115^\circ\, 59',\ l:b = 122^\circ - 123^\circ,$$
$$n:b = 113^\circ\, 45',\ n:l = 137^\circ\, 10',\ o:b = 104^\circ\, 48'.$$

3. Benzamid $\left.\begin{matrix} C_{14}\,H_5\,O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ N.

Das mir zur Untersuchung übergebene, durch Schmelzung erhaltene Benzamid stellte eine schwach honiggelb gefärbte, krystallinisch-blättrige Masse dar. Auf dieser Masse sitzen, hineinragend in die innere durch Abgiefsen der noch nicht erstarrten Substanz entstandene Höhlung, sehr kleine wohlausgebildete Krystalle. Ihre Gestalt ist tafelförmig, kaum bis $\frac{1}{10}$ Linie dick. Die Tafel gewöhnlich oblong, nicht in der einen Richtung 2 bis 3, in der andern 1 Linie. Zuweilen erscheint die Tafel zu einer Nadel ausgedehnt, selten quadratisch. Sowohl die lange als auch die schmale Seite der Tafel trägt Zuschärfungsflächen (Fig. 12 Taf. III, bei welcher um die zuschärfenden Flächenpaare deutlicher zu zeigen, die Dicke der Tafel verhältnifsmäfsig bedeutender ist, als ich es in der Natur gefunden).

Das Krystallsystem zwei- und zweigliedrig (rhombisch). s. Fig. 12 — 15. Es verhalten sich die Längen der Axen

$$a:b:c = 0{,}9838 : 1 : 0{,}2277.$$

Das zur Grundform gewählte Rhomben-Octaëder $o = (a:b:c) = P$ Fig. 13 Taf. III mifst in der

vordern oder hintern Endkante	155°	0′
seitlichen Endkante	154	34
Seitenkante	35	59.

Die Basis dieses Octaëders weicht nicht allzusehr von einem Quadrate ab, indem ihre an der Axe a liegenden Winkel 90° 56′, die an der Axe b liegenden 89° 4′ messen. In der Projection Fig. 14 Taf. III ist die Grundform durch gestrichelte Linien (o) bezeichnet.

Weder die Grundform noch andere Octaëder habe ich an den Krystallen gefunden, wohl aber folgende Flächen: erstes (zur Grundform) zugehöriges Flächenpaar — verticales rhombisches Prisma

$$m = (a : b : \infty c) = \infty P$$

ein anderes verticales Prisma, dessen Querschnitt bei gleicher Diagonale a mit m, nur eine halb so grofse Diagonale b besitzt als m,

$$l = (a : \tfrac{1}{2} b : \infty c) = \infty \breve{P} 2$$

$$\text{Querfläche } a = (a : \infty b : \infty c) = \infty \bar{P} \infty$$

$$\text{Längsfläche } b = (b : \infty a : \infty c) = \infty \breve{P} \infty$$

zweites zugehöriges Flächenpaar, Querprisma,

$$i = (a : c \infty b) = \infty \breve{P} 2$$

Weder das dritte zugehörige Paar, Längsprisma, noch die Geradenfläche habe ich beobachtet.

Die Axen wurden aus folgenden zwei Winkeln berechnet: der Combinationskante des Querprismas und der Querfläche

$i : a = 103^\circ\ 2'$ (Mittel aus 10 Messungen),

der Combinationskante des ersten verticalen Prismas zur Querfläche

$m : a = 135^\circ\ 28'$ (11).

Es betragen die Neigungen:

		Berechnet.	Gemessen.
$m : m$ (vorne)	=	90° 56′	—
$l : l$ (vorne)	=	53 52	—
$i : a$ (über i)	=	76 58	77° 5′ (7)
$i : i$ (an Axe c)	=	153 56	154 17 (3)
$i : m$	=	99 15	98 38 (1)
$l : a$ (über m)	=	116 56	116 35 (1)
$l : m$	=	161 28	161 29 (1)
$l : b$	=	153 4	153 24 (1)
$i : l$	=	95 52	—

Eine gröfsere Uebereinstimmung der Winkel liefs sich bei der geringeren Zahl der zum Messen geeigneten Kry-

stalle und ihrer Kleinheit nicht erreichen. Tafelfläche ist stets die Querfläche *a*. In dieser Ebene sind die Krystalltafeln entweder in der Richtung der Axe *b* oder der Axe *c* ausgedehnt. Das eine zeigt die schiefe Projection Fig. 12 Taf. III, das andere die gerade Projection auf die Querfläche Fig. 15. Mit einer ihrer schmalen Seiten sind die Tafeln stets aufgewachsen, daher an einem Ende stets abgebrochen. Zuweilen dehnen sich die Krystalle zu Nadeln aus. Die Längsfläche *b* ist immer äufserst schmal, fehlt aber gewöhnlich nicht. Unregelmäfsig gebogene Tafeln, an die Biegungen der Gyps-Krystalle erinnernd, kommen auch vor. Die Krystalle sind vollkommen spaltbar parallel der Querfläche *a*, auf welcher Newton'sche Farbenringe erscheinen.

4. Dibenzamid. $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$

Wie Baumert und Landolt (Ann. d. Chemie und Pharmacie Bd. CXI, S. 5 u. 6) gefunden haben, bilden sich beim Eintragen von mit Aether befeuchtetem Kaliumamid in eine Auflösung von Chlorbenzoyl in Aether farblose Krystalle von Benzamid und Dibenzamid, welche gereinigt und durch kaltes Wasser, worin das Dibenzamid fast unlöslich ist, getrennt wurden. Die Krystalle dieses letzteren entstanden durch freiwillige Verdunstung der wässerigen Lösung. Wenn auch im chemischen Verhalten beide Körper die gröfste Aehnlichkeit zeigen, so sind sie doch keineswegs isomorph. *Das Krystallsystem zwei- und zwei-gliedrig* (rhombisch) s. Fig. 16 u. 17 Taf. III. Die Krystalle sind Combinationen eines Rhombenoctaëders mit einem verticalen Prisma, auf dessen Seitenflächen die Octaëder-Flächen nicht gerade aufgesetzt sind. Andere Flächen kommen nicht vor.

Axen-Verhältnifs $a : b : c = 0{,}9305 : 1 : 1{,}0690$.

Beobachtete Flächen sind: des

Hauptoctaëders $o = (a : b : c) = P$

verticalen rhombischen Prismas $l = (a : \frac{1}{2}b : \infty c) = \infty \breve{P}2$.

Aus der Neigung der Octaëderflächen in seinen schärferen seitlichen Endkanten — 103° 45′ — und aus dem Kantenwinkel des rhombischen Prismas *l* an der Axe *b* 123° 30′, welcher der schärfern Endkante des Octaëders anliegt, wurden die Axenlängen berechnet.

	Berechnet	Gemessen
Vordere Endkante des Octaëders *o*	= 109° 59½′	109° 59′
Seitenkante des Octaëders *o*	= 114 59	—
o : *l*	= 142 58	143 3
Querfläche zur anliegenden Octaëderfläche	128 7½	128 12
Querfläche zur nicht anliegenden Octaëderfläche	51 52½	51 55

An dem Octaëder *o* beträgt die Neigung der
scharfen Endkanten zur Axe *c* — 43° 5½′
stumpfen » » » — 41 2⅓
Seitenkanten zur Axe *a* — 47 3⅔

Die Krystalle erscheinen stets säulenförmig ausgebildet parallel der Axe *c*.

Die Querfläche erscheint nicht als Krystallfläche, obgleich man sie bei ihrem häufigen Auftreten leicht für eine solche halten könnte (s. d. cit. Auff. S. 6). Eine sehr vollkommene Spaltbarkeit, wenigstens so vollkommen wie der erste Gypsbruch, stumpft parallel der Querfläche die vordere scharfe Kante des verticalen Prismas ab. Kaum vermag man einen anderen Bruch wahrzunehmen. Die Spaltungsfläche zeigte Perlmutterglanz. Die Krystalle sind zum Theil vollkommen durchsichtig, farblos, bis sechs Linien lang, bis 1 Linie dick, äufserst zerbrechlich.

5. Kaliumplatinsesquicyanür, 2 (Ka Cy) + $Pt_2 Cy_3$ + 5 aq.

Diefs Salz war nach der von Knop angegebenen Methode durch Einwirkung von Chlor auf Kaliumplatincyanür dargestellt worden.

Krystallisirt im *viergliedrigen - quadratischen Systeme.* Die Krystalle sind nadelförmig, eine bis drei Linien lang, äufserst dünn, und spiegeln, wenn man sie um die ausge-

zeichnete Axe dreht, stets acht Mal. Jeder dieser Spiegel bildet mit dem benachbarten den gleichen Winkel von 135°, je zwei abwechselnde neigen sich unter 90°. Es folgt daraus, dafs die Nadel durch eine Combination des ersten und zweiten quadratischen Prismas gebildet wird. Eines derselben zeichnet sich gewöhnlich vor dem andern durch gröfsere Ausdehnung seiner Flächen aus. Das eine Ende fand ich stets abgebrochen, das andere durch die gerade Endfläche begränzt. Octaëder oder andere Zuspitzungs-Flächen fehlen, so dafs das Axen-Verhältnifs nicht zu bestimmen ist.

Eine besondere Aufmerksamkeit verdient das Kaliumplatinsesquicyanür durch seine Farbenerscheinungen. In dieser Hinsicht würde dasselbe zu den schönsten Körpern der Natur gehören, wenn es möglich wäre, gröfsere Krystalle darzustellen. Die Substanz ist durchscheinend, was indefs bei der Kleinheit der Krystalle und ihrem vollkommnen Metallglanz nicht ganz leicht wahrnehmbar ist. Beim Hindurchsehen ist die Farbe pistaziengrün, wie die des durchsichtigen Pistazits aus der Dauphine. Beim Daraufsehen im reflectirten Lichte haben die Krystalle eine schwer zu beschreibende Farbe. Sie kommt mit keiner der bekannten metallischen Farben überein — ist noch viel röther als Kupferroth.

Betrachtet man eine Krystallnadel im reflectirten Tageslichte, indem man sie allmählich um ihre Hauptaxe horizontal dreht, so dafs die Drehung oben sich vom Beschauer entfernt, so sieht man die Flächen zuerst beim Emporsteigen mit blutrothem Lichte erglänzen. Je weiter man dreht, um so mehr Gelb mischt sich in das Roth, so dafs die Fläche endlich in rein gelbem Lichte strahlt. In dem Augenblicke, in welchem für das Auge die Fläche sich zu einer Linie verkürzt, blitzt sie nochmals mit grünem Lichte auf. Betrachtet man nun dieselbe Fläche, indem man sie um eine Axe dreht parallel der Combinationskante jener Fläche und der Endfläche, so zeigt der rothe Glanz sich stetig, keinerlei Veränderung unterworfen. Diese Erscheinungen bieten gleichermafsen alle acht Prismenflächen

dar. Von denselben unterscheidet sich wesentlich die Endfläche. Sie hat den stärksten Glanz, so dafs ich sie noch recht gut messen konnte, ob sie gleich mit dem blofsen Auge nur selten wahrzunehmen war. Ihr Glanz ist indefs rein weifs.

6. **Nitrophenyloxyd-phosphorsaures Kali** $\left.\begin{matrix} C_{12}H_4(NO_4)O \\ 2KO \end{matrix}\right\} PO_5 + aq.$

Eine neue Verbindung von Prof. Baumert dargestellt durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kali aus wäfsriger Lösung.

Krystallsystem zwei- und zweigliedrig (rhombisch) Fig. 18 u. 19 Taf. III.

Axenverhältnifs: $a : b : c = 0{,}7194 : 1 : 0{,}5462$

Die feinen nadelförmigen Krystalle lassen folgende Flächen beobachten:

Rhombisches Prisma	$l = (a : \frac{1}{2}b : \infty c)$	$= \infty \breve{P}2$
Querfläche	$a = (a : \infty b : \infty c)$	$= \infty \bar{P} \infty$
Längsfläche	$b = (b : \infty a : \infty c)$	$= \infty \breve{P} \infty$
Querprisma	$h = (a : \frac{1}{2}c : \infty b)$	$= \frac{1}{2} \bar{P} \infty$
Rhombenoctaëder	$o = (a : b : c)$	$= P$

Die Axen-Elemente wurden aus folgenden zwei Winkeln abgeleitet:

Seitliche stumpfe Kante des rhomb. Prismas

$l : l$ (an Axe b) = 110° 24′ (M. aus 11 M.)

Combinationskante $h : l$ = 101 42 (17 Mess.)

Aus dem Axen-Verhältnifs findet man am Octaëder o die

vordere Endkante	= 132° 58′
seitliche »	= 112 39
Seitenkante	= 86 9

Es betragen die Winkel nach der

	Berechnung	Messung
$l : l$ (an der Axe a)	= 69° 36′	69° 30′ (2)
$h : l$ (über h)	= 78 18	78 17 (9)
$h : h$ (an Axe c)	= 138 25½	138 34 (4)
$h : a$	= 110 47¼	—

	Berechnung	Messung
h : Axe c	= 69° 12¾′	—
$o : l$	= 130 5	129° 25′ (4)
$o : h$	= 151 37	152 9 (2)

Die Krystallnadeln sind ausgedehnt in der Richtung der Axe c, und werden vorherrschend durch die Flächen des rhombischen Prismas l umgränzt. Die Quer- und Längsfläche erscheinen nur als äufserst schmale Abstumpfungen der zweierlei Prismenkanten, so schmal, dafs sie nur bei Lampenlicht einen höchst schwachen Reflex geben.

An dem einen Ende waren die Nadeln stets zerbrochen. Die Zuschärfungsflächen, welche das andere Ende bilden, treten auffallend unregelmäfsig auf. Oft findet sich in der Zuspitzung nur die eine Fläche des Querprismas h; ist auch die andere vorhanden, so ist meist die eine ausgedehnter als die andere. Nicht weniger unregelmäfsig treten die Octaëderflächen auf. Bald zeigt sich nur eine einzige, bald zwei nach der Weise der Tetraëderflächen sich gegenüberliegende, bald zwei anliegende. Vollflächig sah ich das Octaëder nicht auftreten. Diese auffallende Unregelmäfsigkeit im Auftreten der Flächen h und o liefs mich anfangs glauben, dafs das System zwei- und ein-gliedrig sey. Doch ist diefs nicht der Fall, wie ich mich überzeugt habe; eine Ueberzeugung, welche bei der Kleinheit der zu messenden Flächen — der Querdurchmesser der Krystallnadeln betrug kaum ¼ Linie — nur durch deren starken Glanz zu gewinnen war. Es ist Diamantglanz. Die Farbe steht zwischen Honiggelb und Pommeranzengelb, sie entspricht vollkommen derjenigen des Greenockits.

7. Nitrophenyloxydphosphorsaurer Baryt.

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_4(NO_4)O \\ 2BaO \end{matrix}\right\} PO_5 + aq.$$

Dargestellt von Baumert durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt, krystallisirt aus heifser Lösung.

Die *Krystallform ist ein- und ein-gliedrig*, triklinisch, und es zeigen die äufserst kleinen mir übergebenen Kry-

stalle das Ansehen der Fig. 20 u. 21 Taf. III. Ihre Farbe ist goldgelb.

8. Pikrinsaure (trinitrophensäure) Strontianerde.

$$SrO + \left.\begin{matrix} C_{12}H_2 \\ 3NO_4 \end{matrix}\right\} O + 5HO$$

erhalten durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurer Strontianerde. *Krystallsystem ein- und ein-gliedrig*, triklinisch, s. Fig. 22 Taf. III.

Die pikrinsaure Strontianerde erscheint in feinen, etwas breiten Krystallnadeln von rein citronengelber Farbe wie Auripigment und von Demantglanz. Parallel der breitern Fläche spalten sich die Kryställchen leicht, so dafs sie sich meist als äufserst dünne Flitterchen darstellen. Jene breite Fläche giebt einen sehr deutlichen Spiegel. Dreht man den Krystall um die Säulenaxe, so glänzt er noch zwei Mal, bevor man wieder den Hauptspiegel erhält. Bei der Dünnheit der Krystalle ist es nur selten möglich, die beiden Flächen zu sehen, welche jenen Glanz erzeugen. Doch macht das ausgezeichnete Reflections-Vermögen der Substanz es möglich, die Neigungen jener schmalen Flächen zu messen. Die Figur stellt einen Querschnitt durch den Krystall senkrecht gegen die Säulenaxe dar.

Es beträgt die Neigung:

	Gemessen
m (Tafelfläche) : t	$= 147°\ 6'$
$t : l$	$= 131\ 51$
$m' : l$	$= 81\ 4$
$m' : t'$	$= 98\ 55$ [1]).

In der Säulenzone finden sich also keine Flächenpaare,

1) Es verhält sich demnach tang $\angle\frac{m'}{t}$ (32° 54') zu tang $\angle\frac{m'}{l}$ (81° 4') nahezu wie 1 : 10. Beziehen wir daher jene drei Flächen der horizontalen Zone auf zwei sich rechtwinklig schneidende Linien a und b, von denen erstere auf m senkrecht steht, so werden ihre Ausdrücke:

$$m = a : \infty b$$
$$t = a : b$$
$$l = a : \tfrac{1}{10} b.$$

sondern nur Einzelflächen. So gehören die Krystalle dem 1 + 1 gliedrigen Systeme an, wenn nicht etwa wie beim Epidot und der Oxalsäure die Schiefendflächen zur Säule ausgedehnt sind. In diesem Falle müfsten sich unter den Zuspitzungsflächen keine Einzelflächen, sondern nur Flächenpaare finden. Die Kleinheit der Krystallnadeln erlaubte leider nicht, etwas Bestimmtes über ihre Endigung zu ermitteln. Die Flächen der horizontalen Zone werfen einen bläulichen Lichtschein zurück, besonders die schmalen Flächen.

9. Jodstibmethylium $(C_2 H_3)_4 Sb + J$,

erhielt Hr. Prof. Landolt »durch Einwirkung von Jodmethyl $C_2 H_3 J$ auf Stibmethyl $(C_2 H_3)_3 Sb$. Diese beiden Flüssigkeiten vereinigen sich zu einer weifsen Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird«. S. Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 84, S. 44.

Krystallsystem sechsgliedrig, hexagonal, s. Fig. 23 Taf. III. Beobachtete Flächen sind:

Dihexaëder $x = (a : a : \infty a : c) = P$

erstes sechsseitiges Prisma $a = (a . a : \infty a : \infty c) = \infty P$

Gradendfläche $c = (c : \infty a : \infty a : \infty a) = oP$

Es verhält sich die Länge der Nebenaxe zu derjenigen der Hauptaxe = 0,703 : 1 oder = 1 : 1,422, welches Verhältnifs abgeleitet wurde aus der Neigung der Dihexaëder- zur Prismenfläche = 148° 40′.

	Berechnet	Beobachtet
Endkanten-Winkel des Dihexaëders	= 129° 26′	129°-130°
Seitenkanten-Winkel « »	= 117 20	—
$x : c$	= 121 20	121 17

Neigung der Dihexaëder-Endkante zur Axe c = 35° $6\frac{1}{2}$′

Neigung der Dihexaëder-Fläche zur Axe = 31 20.

Die Krystalle stellen sich als niedrige sechsseitige Prismen dar mit herrschender Gradendfläche c. Nicht immer tritt das Dihexaëder x auf, niemals vorherrschend.

Das Jodstibmethylium, welches mir nur in geringer Menge zur Verfügung stand, bildet eigenthümliche Krystall-Gruppirungen, indem um ein mittleres hervorragendes In-

dividuum Kränze von andern Individuen in paralleler Stellung sich anlegen, die äufseren Kränze stufenweise tiefer liegend als die innern. So entstehen terrassenförmige Gestalten.

10. Dreifach Jodschwefel SJ_3

bildet sich nach den Untersuchungen des Prof. Landolt »immer wenn Jod und Schwefel in beliebigen Verhältnissen in Schwefelkohlenstoff aufgelöst und die Flüssigkeit langsam verdunstet wird. Nimmt man mehr Jod als dem obigen Atomen-Verhältnifs entspricht, so krystallisirt zuerst ein Theil desselben als solches heraus, nachher scheidet sich dreifach Jodschwefel ab. Ist umgekehrt der Schwefel im Ueberschufs, so erhält man erst Krystalle von Jodschwefel und dann eine braune Masse von jodhaltigem Schwefel.«

Krystallsystem zwei- und zwei-gliedrig, rhombisch, (s. Fig. 24 bis 28, Taf. III).

Die mir zuerst übergebenen Krystalle von Jodschwefel zeigten die Gestalt Fig. 24, 25 Taf. III, stellten also die Combination eines rhombischen Octaëders mit der Längsfläche dar, welche letztere stets als Tafelfläche ausgebildet ist. Tafelförmige Krystalle (I).

Später erhielt ich in grofser Menge Krystalle von einem sehr abweichenden Ansehen, Fig. 26, 27, 28 Taf. III. Theils waren es Rhombenoctaëder, theils Combinationen desselben mit einem rhombischen Prisma. Octaëdrische und prismatische Krystalle (II). Beide letztere Formen sind durch Zwischengestalten mit einander verbunden, und kommen zahlreich aus derselben Flüssigkeit gebildet vor.

Die Krystalle (I) und (II) wurden nicht gleichzeitig aus derselben Flüssigkeit erhalten, doch soll die Darstellungsweise stets völlig gleich gewesen seyn, wenigstens war man sich keiner Abweichung bewufst.

An den Formen (I) mafs ich folgende zwei Winkel: Combinationskante des Octaëders $o = (a : b : c) = P$ und der Längsfläche $b = (b : \infty a : \infty c) = \infty \breve{P} \infty$ 121° 4′ (Mittel aus 9 Messungen, gröfste Differenz 45′).

Seitenkante des Octaëders $\frac{o}{o}$ = 136° 8′ (3 Messungen, Differenz 15′).

Daraus findet man das Axen-Verhältnifs

$a : b : c = 0{,}668 : 1 : 1{,}382.$

	Berechnet	Beobachtet
Seitliche Endkante des Octaëders	79° 8′	79° 30′
Vordere Endkante » »	117 52	117 50

Bei Messung der Krystalle mufste ich mich als Spiegelbilder der Flamme einer Lampe bedienen, da die Flächen nicht sehr glänzend waren. Zusehends werden dieselben trüber, indem Jod entweicht, und so die Krystalle allmählich zerstört. Die Krystalle (I) haben also offenbar die Form des Jods und zwar dessen einfachste Combination. Die Abweichungen, wenn sie wirklich existiren, sind nicht gröfser, als sie bei allen isomorphen Körpern vorkommen. Mitscherlich, Monatsberichte der Acad. d. Wissenschaft. zu Berlin 1855, S. 416, fand die drei Kantenwinkel des Octaëders 135° 52′, 78° 58′, 118° 18; das Axen-Verhältnifs $a : b : c = 0{,}6644 : 1 : 1{,}3653$.

An den octaëdrischen Krystallen (II) Fig. 26 fand ich die:

seitliche Endkante = 57° 20′
Seitenkante = 128 30

woraus das Axen-Verhältnifs $a : b : c = 0{,}2318 : 1 : 0{,}4682$
oder $= 0{,}6954 : 3 : 1{,}4046$

sich ergiebt. Vernachlässigt man den Unterschied in den Axen a und c von denselben Axen bei den Krystallen (I), so erhält das Octaëder e das Zeichen $(a : b : c)$, $= \frac{1}{3}P\frac{1}{3}$.

Winkel des Octaëders e berechnet nach den Axen

	der Krystalle (I)	Mitscherlich's
in der seitlichen Endkante =	56° 1′	56° 16′
» » vorderen Endkante =	157 20	157 28
» » Seitenkante =	129 30	129 12.

Mit dem Octaëder e tritt gewöhnlich in Combination ein Querprisma, dessen Combinationskanten mit dem Octaëder gegen die Endecke (an der Axe c) divergiren, dessen Flächen also einen gröfseren Winkel mit c bilden als die

vordere Endkante des Octaëders. Zuweilen ist diefs Querprisma so wenig ausgedehnt, dafs seine Flächen an der Axe *a* sich nur berühren, ohne sich in Kanten zu schneiden. Häufiger indefs sind die Krystalle in der Richtung der Axe *b* aufserordentlich ausgedehnt, und erscheinen in spiefsigen Formen, einen Zoll lang, kaum eine Linie dick. Ihre Spitze ist bald ganz scharf, bald schwach abgestumpft durch die Längsfläche *b*, welche als Tafelfläche an den Krystallen (I) erscheint. Zu genauen Messungen sind die Flächen des Querprismas durchaus ungeeignet. Ich fand die stumpfe an der Axe *a* liegende Kante in mehreren Messungen schwankend zwischen 116° 20′ und 118° 30′. Der wahrscheinlich richtige Werth ist

117° 45′,

derselbe entspricht auf die Axen der Krystalle (I) bezogen der Formel

$$h = (\tfrac{5}{4}a : c : \infty b), = \tfrac{5}{4}\bar{P}\infty.$$

Auch für die Krystalle (II) ist also die Isomorphie mit dem Jod nachgewiesen, so genau wie es nur die Flächen-Beschaffenheit erlaubt; wenn auch beim Jod das Octaëder *e* als ausschliefslich herrschende Form nicht bekannt ist, und das Querprisma *h* hier gar nicht vorkommt. Wenn aber der Jodschwefel in der Form des Jods krystallisirt, so folgt mit Nothwendigkeit, dafs auch der Schwefel für sich die Form des Jods unter geeigneten Umständen annehmen könne; dafs derselbe also trimorph sey, indem er im zwei- und ein-gliedrigen, und mit zwei nicht auf einander zurückzuführenden Axen-Elementen im zwei- und zwei-gliedrigen Systeme krystallisire.

Ich verhehle mir nicht, dafs man diese Folgerung nur mit Widerstreben kann gelten lassen. Denn dem Gesetze der Isomorphie sollten nur chemisch ähnliche oder ähnlich constituirte Körper gehorchen. Jod und Schwefel sind aber äufserst verschiedene Stoffe.

Dem könnte man Folgendes entgegenstellen:

1) Es sind mehrere Beispiele bekannt von unähnlich zusammengesetzten und doch isomorphen Körpern. Die

kohlensaure Kalkerde isodimorph mit salpetersaurem Kali und salpetersaurem Natron, die rhomboëdrischen Metalle isomorph mit den Oxyden des Aluminiums, Eisens und Chroms.

2) Die Beispiele der Isomorphie einfacher Körper sind so wenig zahlreich, dafs wohl ein Zweifel berechtigt ist, ob diese Klasse von Körpern in ihrer Form durchaus demselben Gesetze gehorchen.

Wenn aber diese Erwägungen noch nicht genügen, die Isomorphie von Jod und Schwefel glaublich zu machen, so bleibt nur folgende Ansicht übrig. Steht vielleicht der Jodschwefel an der äufsersten Gränze einer chemischen Mischung, zwischen einer solchen und einem Gemenge? Ist er als Schwefel haltiges Jod anzusehen?

In diesem Falle hätte es nichts Ueberraschendes, dafs die 4,03 Proc. Schwefel des SJ_3 die 95,97 Proc. Jod nicht hindern können, die Jod-Formen anzunehmen. So zwingt ja in dem krystallisirten Sandstein von Fontainebleau, den Landes von Bayonne, von Bergerac, die geringe Menge kohlensauren Kalkes die überwiegende Masse von Quarzsand in die Kalkspath-Form hinein.

Dieser Ansicht steht indefs der Umstand entgegen, dafs die im Laboratorium des Prof. Landolt angestellten Analysen in den tafelförmigen Krystallen (I) stets ein Atom Schwefel auf drei Atome Jod ergaben. In Betreff der Krystalle (II) will Landolt dasselbe noch nicht mit Bestimmtheit behaupten, doch sind sie jedenfalls Jodschwefel. Seiner Zeit wird er das Resultat der betreffenden Analysen veröffentlichen.

Der atmosphärischen Luft ausgesetzt, zersetzt sich der Jodschwefel schnell, indem er Jod aushaucht. Die beiden Formen (I) und (II) verhalten sich in dieser Hinsicht etwas verschieden. Die tafelförmigen Krystalle haben nach einigen Tagen alles Jod verloren, der gelbe Schwefel bleibt zurück als ein feines Gewebe und wahrt ganz wohl Kanten und Ecken der Tafeln, während die Flächen stark aufgelockert sich zeigen. Obgleich $\frac{24}{25}$ der Substanz verloren gegangen,

ist die Form erhalten. Vor unsern Augen entstehen Pseudomorphosen von Schwefel nach Jodschwefel resp. nach Jod. Die octaëdrischen und prismatischen Krystalle behalten bei der Zersetzung ihre Form nicht. In 24 Stunden sah ich einen etwa drei Linien grofsen octaëdrischen Krystall verschwinden, an seiner Stelle blieben einige kleine Schwefelkörner zurück.

VI. *Chemisch-analytische Beiträge; von Heinr. Rose.*

Ueber die Bestimmung der Mengen von Metall in Schwefelverbindungen.

Die meisten Metalle werden bei analytischen Untersuchungen gewöhnlich theils durch Schwefelammonium, theils durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle abgeschieden, aber selten nur bestimmt man wegen der leichten Zersetzbarkeit der auf nassem Wege erhaltenen Schwefelmetalle die Menge des Metalls aus dem Gewichte der erhaltenen Schwefelverbindung. Gewöhnlich zersetzt man das erhaltene Schwefelmetall durch Chlorwasserstoffsäure, durch Salpetersäure, durch Königswasser oder durch chlorsaures Kali mit einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, und fällt aus der erhaltenen Lösung das Oxyd des Metalls, aus dessen Gewicht man das des Metalls berechnet.

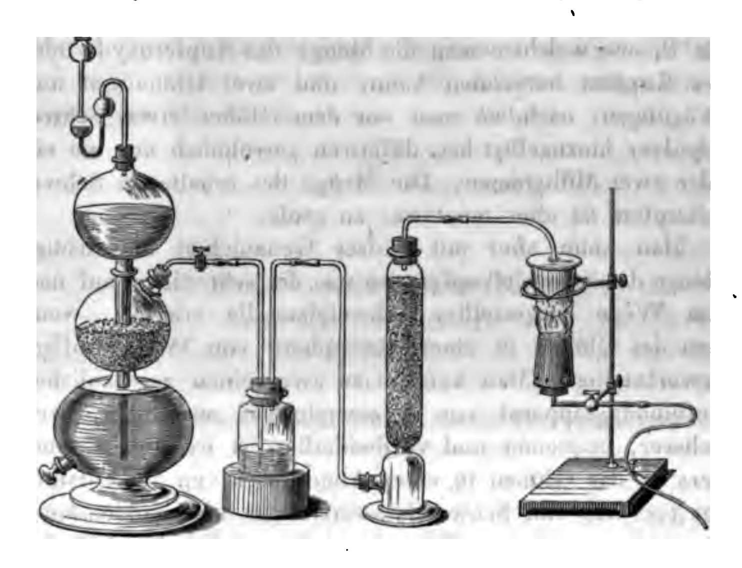
Hierdurch wird die Untersuchung indessen erschwert und zeitraubend. Man kann indessen in den meisten Fällen die Menge des Schwefelmetalls mit solcher Genauigkeit und in möglichst kurzer Zeit bestimmen, dafs man die des Metalls daraus mit grofser Sicherheit berechnen kann.

Rivot hatte zuerst vorgeschlagen, das durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelkupfer nach dem Trocknen,

wobei es sich mehr oder weniger oxydirt, in einem bedeckten Porcellantiegel stark zu glühen, nachdem man vor dem Glühen etwas Schwefelpulver hinzugefügt hat. Man erhält auf diese Weise nur annähernd das Schwefelkupfer $Cu^2 S$, aus welchem man die Menge des Kupferoxyds oder des Kupfers berechnen kann, und zwei Glühungen und Wägungen, nachdem man vor dem Glühen etwas Schwefelpulver hinzugefügt hat, differiren gewöhnlich nur um ein oder zwei Milligramme. Die Menge des erhaltenen Schwefelkupfers ist aber um etwas zu grofs.

Man kann aber mit grofser Genauigkeit die richtige Menge des Schwefelkupfers, so wie die sehr vieler auf nassem Wege dargestellter Schwefelmetalle erhalten, wenn man das Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas bewerkstelligt. Man kann dazu zwar einen gewöhnlichen Entbindungsapparat von Wasserstoffgas anwenden, weit sicherer, bequemer und vortheilhafter ist es aber, besonders da das Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas (so wie von Schwefelwasserstoffgas und Kohlensäuregas) bei chemischen Untersuchungen und namentlich bei analytischen Arbeiten häufiger als bis jetzt vorkommen wird, sich eines besonderen Entbindungsapparates zu bedienen, in welchem das Zuströmen des Gases weit sicherer geregelt werden kann, als durch Nachgiefsen von Säure in einer gewöhnlichen Entbindungsflasche. Das Wasserstoffgas, das aus solchem Apparate entwickelt wird, ist zugleich frei von atmosphärischer Luft, so dafs keine Zeit damit verloren geht, beim Anfange des Versuchs die Luft aus dem Apparate auszutreiben. Man leitet das Wasserstoffgas, um es zu trocknen, erst durch concentrirte Schwefelsäure, dann über Chlorcalcium und darauf in einen Porcellantiegel (oder auch in einen Platintiegel), in welchem man die zu untersuchende Substanz nach dem Glühen wägen kann. Der Tiegel ist mit einem Platindeckel bedeckt, der in der Mitte ein Loch hat, durch welches eine dünne Porcellanröhre (oder auch eine Röhre von Platin; eine Glasröhre eignet sich weniger zu diesem Zwecke) auf die Weise hin-

eingebracht wird, dafs die Mündung der Röhre bis zu einiger Entfernung vom Boden des Tiegels reicht. Das Ganze ist so eingerichtet, wie es in beistehender Figur abgebildet



ist. Wird der Deckel fest auf den Tiegel gesetzt, so entweicht das Gas zwischen Deckel und Tiegel. Man setzt dann, nachdem der ganze Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt ist, den Tiegel einer starken Rothglühhitze aus, während ein nicht zu rascher Strom von Wasserstoffgas in denselben geleitet wird. Das Ganze mufs in der Wasserstoffatmosphäre vollständig erkalten.

Die verschiedenen auf nassem Wege erhaltenen Schwefelmetalle verhalten sich beim Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas verschieden.

Mangan.

Oft wird bei Analysen das Manganoxydul durch Schwefelammonium als Schwefelmangan gefällt, obgleich diese Art der Abscheidung nicht sehr zu empfehlen ist, da das Schwefelmangan nicht ganz unlöslich in manchen Lösun-

gen ist, besonders in solchen, welche eine bedeutende Menge von ammoniakalischen Salzen enthalten; es scheidet sich wenigstens daraus sehr langsam aus. Die Bestimmung des Manganoxyduls aus dem Schwefelmangan, das beim Zutritt der Luft so leicht sich zersetzt, geschah bisher allgemein entweder auf die Weise, dafs man es in Chlorwasserstoffsäure löste, und aus der Lösung das Oxydul durch kohlensaures Natron fällte, oder dafs man zur Lösung verdünnte Schwefelsäure anwandte, und schwefelsaures Manganoxydul durch Abdampfen der Lösung zu erhalten suchte. Weit schneller und genauer ist es, das Schwefelmangan auf dem Filtrum zu trocknen und es dann in einem kleinen Porcellantiegel dem Wasserstoffstrome bei Rothglühhitze auszusetzen, nachdem man es mit etwas Schwefelpulver bestreut hat. Das Filtrum verbrennt man besonders, und fügt die Asche zu dem getrockneten Schwefelmangan im Porcellantiegel. Es ist hierbei ganz gleichgültig, ob der Niederschlag des Schwefelmangans durch längeres Stehen an der Luft durch Oxydation ganz braun geworden ist. Aus der Menge des erhaltenen Schwefelmangans von der Zusammensetzung MnS berechnet man die Menge des Metalls oder des Oxyduls. Man kann das Glühen, nachdem man eine neue Menge von Schwefelpulver in den Porcellantiegel gebracht, im Wasserstoffstrome wiederholen, um zu sehen, ob das Gewicht des Tiegels dasselbe bleibt, was immer der Fall seyn wird, wenn kein Fehler vorgefallen ist. Das erhaltene Schwefelmangan ist von hellgrüner Farbe, wenn es bei nicht zu starker Rothglühhitze bereitet worden ist. Wendet man aber bei der Darstellung eine stärkere Rothglühhitze an, so wird es dunkelgrün, und durch noch stärkeres Glühen wird es schwarz, erscheint aber gerieben grün. Es verhält sich dann also wie das in der Natur vorkommende Schwefelmangan, der Manganglanz von Nagyag in Siebenbürgen, der auch grünlich-schwarz ist, aber ein licht-grünes Pulver giebt. Weder das auf diese Weise erhaltene grüne noch das schwarze Schwefelmangan zieht schnell Sauerstoff oder Wasser aus der Luft an, und es

kann daher mit Genauigkeit gewogen werden. In Chlorwasserstoffsäure bildet es eine vollkommen klare Lösung.

Hr. Oesten fällte aus 1,690 Grm. krystallisirtem schwefelsauren Manganoxydul ($\dot{M}n\dddot{S}+5\dot{H}$) das Schwefelmangan vermittelst frisch bereiteten Schwefelammoniums; der Niederschlag wurde erst nach 3 Tagen filtrirt, und nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome unter Zusatz von etwas Schwefelpulver geglüht. Es wurden 0,607 Grm. Schwefelmangan erhalten. Das, nach dem von Schneider bestimmten Atomgewicht des Mangans (337,5, O = 100 oder 27, H = 1), berechnete Aequivalent des angewandten schwefelsauren Manganoxyduls an Schwefelmangan ist 0,606 Grm.

2,055 Grm. desselben schwefelsauren Manganoxyduls wurden ebenfalls mit Schwefelammonium gefällt, der Niederschlag aber schon nach 4 Stunden filtrirt, und auf die angeführte Weise in Schwefelmangan verwandelt. Es wurden nur 0,699 Grm. davon erhalten; die berechnete Menge beträgt indessen 0,736 Grm. Aber aus der vom Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit setzte sich durch die Länge der Zeit noch Schwefelmangan ab.

Man sieht aus diesen Versuchen, dafs man genaue Resultate erhalten kann, wenn man das Mangan durch Schwefelammonium aus seinen Lösungen fällt; es ist indessen nöthig, dafs der Niederschlag lange steht, ehe man ihn filtrirt. Besonders aber ist diefs nöthig, wenn in der Lösung bedeutende Mengen von ammoniakalischen Salzen vorhanden sind.

Auf die beschriebene Weise kann man viele Manganverbindungen nach einem Zusatze von Schwefelpulver durchs Glühen in einem Wasserstoffstrome mit grofser Leichtigkeit in Schwefelmangan verwandeln, und aus dem Gewichte desselben den Mangangehalt in der Verbindung berechnen.

Man pflegt oft das Mangan als wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul zu bestimmen.. Diese Bestimmung des Mangans ist aber eine unsichere; es ist sehr schwer, die richtige Temperatur zu treffen, so dafs nach der Verja-

gung des Wassers nicht auch etwas Säure entweicht. Wenn man das erhitzte schwefelsaure Manganoxydul indessen mit etwas Schwefelpulver im Wasserstoffstrome glüht, so wird es in Schwefelmangan verwandelt, aus dessen Menge man mit Genauigkeit die des Mangans in der Verbindung berechnen kann.

Hr. Oesten erhielt aus 1,659 Grm. des schwefelsauren Manganoxyduls ($\dot{Mn}\dddot{S} + 5\dot{\bar{H}}$) durch gelindes Erhitzen 1,043 Grm. wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul, durch stärkeres Erhitzen 1,023 Grm; die berechnete Menge ist 1,037 Grm.

Beim stärkeren Erhitzen war das Salz indessen an einigen Stellen etwas braun geworden.

Durch Glühen mit etwas Schwefelpulver im Wasserstoffgasstrome wurden erhalten 0,597 Grm. Schwefelmangan. Die berechnete Menge ist 0,595 Grm.

Aus 1,481 Grm. des krystallisirten schwefelsauren Manganoxyduls wurden an wasserfreiem Salze erhalten:

durch gelindes Erhitzen	0,934 Grm.
durch schwaches Rothglühen	0,905 »
durch starkes Rothglühen	0,725 »
die berechnete Menge ist	0,926 »,

1,430 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Manganoxydul gaben durch schwaches Rothglühen 0,880 Grm. wasserfreies Salz; die berechnete Menge ist 0,893 Grm. Mit Schwefel im Wasserstoffstrome geglüht, wurden erhalten 0,509 Grm. Schwefelmangan; das berechnete Aequivalent ist 0,512 Grm.

Auch in allen höheren Oxydationsstufen des Mangans kann die Menge des Mangans leicht bestimmt werden, wenn eine gewogene Menge davon im gepulverten Zustande mit Schwefelpulver gemengt und im Wasserstoffstrome der Rothglühhitze ausgesetzt wird. Es ist zweckmäfsig, so stark zu glühen, bis das Schwefelmangan schwarz geworden ist. Es wird hierbei vorausgesetzt, dafs in der Manganverbindung kein anderes Metall enthalten sey, und keine feuerbeständige Säure, die durch Behandlung mit Schwefel nicht oder nicht leicht verändert und verflüchtigt wird. Die Ver-

wandlung des höheren Oxyds des Mangans in Schwefelmangan erfolgt auf diese Weise weit schneller und leichter, als die Verwandlung derselben in Oxyd-Oxydul durch blofses Glühen.

Hr. Oesten erhielt aus 2,546 Grm. Manganoxyd-oxydul ($\dot{M}n + \dddot{M}n$) durch starkes Glühen mit Schwefel im Wasserstoffgasstrome 2,901 Grm. schwarzes Schwefelmangan. Die berechnete Menge ist 2,906 Grm.

2,443 Grm. des Manganoxyd-Oxyduls gaben in einem anderen Versuche 2,784 Grm. Schwefelmangan; das Aequivalent des angewandten Oxyds an Schwefelmangan ist 2,789 Grm.

Bei dem Versuche wurde das Manganoxyd-oxydul mit Schwefel gemengt, zuerst ohne Anwendung eines Wasserstoffgasstromes im bedeckten Porcellantiegel geglüht, und dann schnell erkaltet. Es wurden 2,990 Grm., bei Wiederholung 2,948 Grm. Schwefelmangan erhalten, also beträchtlich mehr als dem Schwefelmangan MnS entspricht. Man sieht, dafs das Schwefelmangan bei einer erhöhten Temperatur Schwefel mit einer gewissen Verwandtschaft fest halten kann; eine Neigung, die offenbar davon herrührt, dafs es eine höhere Schwefelungsstufe, MnS^2, bilden kann, eine Verbindung, welche in der Natur als Hauerit vorkommt.

Werden grofse Krystalle von Manganit mit Schwefelpulver bestreut, und im Wasserstoffstrome einer nicht zu starken Rothglühhitze ausgesetzt, so verwandeln sie sich durch die ganze Masse, ohne die Form zu ändern, in dichtes grünes Schwefelmangan, das das Aussehen eines ursprünglichen Minerals und nicht das einer Pseudomorphose hat.

Eisen.

Wenn man aus einer Lösung das Eisen vermittelst des Schwefelammoniums als Schwefeleisen gefällt hat, so kann man dasselbe genau so behandeln, wie das Schwefelmangan, um es in das Schwefeleisen FeS zu verwandeln, aus dessen Gewicht man mit grofser Genauigkeit darauf das des Eisens

bestimmen kann. Man mufs hierbei nicht eine zu schwache Rothglühhitze anwenden, da von dem Schwefeleisen FeS Schwefel bei höherer Temperatur mit ziemlich starker Verwandtschaft festgehalten wird. Es ist bei diesen Versuchen für das Resultat durchaus nicht nachtheilig, wenn das Schwefeleisen sich an der Oberfläche oder auch durch die ganze Masse oxydirt und roth gefärbt hat. Die Asche des Filtrums fügt man gemeinschaftlich mit Schwefelpulver zu dem Schwefeleisen. Das erhaltene Schwefeleisen giebt mit Chlorwasserstoffsäure eine klare Lösung. Dafs es nicht auf die Magnetnadel wirkt, habe ich schon vor sehr langer Zeit bemerkt [1]).

Auf dieselbe Weise kann schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd in Schwefeleisen verwandelt werden; nachdem sie vorher im Porcellantiegel geglüht worden und ihren Wassergehalt verloren haben. Auch im reinen Oxyd und im Oxyd-Oxydul, so wie in einer Menge anderer Verbindungen des Eisens kann der Eisengehalt durch Verwandlung des Eisens in Schwefeleisen mit Genauigkeit bestimmt werden.

0,506 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul, aus seiner concentrirten Lösung durch Alkohol gefällt, und durch sehr gelindes Erwärmen getrocknet, gaben im Wasserstoffgasstrome mit Schwefel geglüht 0,211 Grm. und 0,212 Grm. Schwefeleisen.

Von demselben Salze wurden 0,880 Grm. in Wasser gelöst und durch Schwefelammonium gefällt. Nach dem Trocknen wurde das Schwefeleisen mit etwas Schwefel im Wasserstoffgasstrome geglüht. Es wurden 0,369 Grm. Schwefeleisen erhalten.

In beiden Fällen wurden genau 41,9 Proc. Schwefeleisen vom angewandten Salze erhalten. Dasselbe enthielt daher etwas mehr als 3 Atome Wasser.

1,916 Grm. Eisenoxyd mit Schwefel gemengt im Wasserstoffgasstrome geglüht gaben 2,104 Grm. Schwefeleisen FeS; die berechnete Menge ist 2,108 Grm.

1) Pogg. Ann. Bd. 5, S. 534.

Zink.

Wenn man Zinkoxyd aus einer Lösung durch Schwefelammonium gefällt hat, so kann man es in das Schwefelzink ZnS verwandeln, wenn man es nach dem Trocknen mit etwas Schwefelpulver in einem Wasserstoffstrome bei starker Rothglühhitze behandelt. Man entgeht dadurch dem langweiligen Auflösen des Schwefelzinks und dem Fällen des Zinkoxyds. Man verfährt genau so wie beim Glühen des Schwefelmangans und des Schwefeleisens. Aus dem Gewichte des Schwefelzinks kann man mit großer Sicherheit die Menge des Zinks und des Zinkoxyds berechnen.

Auf dieselbe Weise kann auch das schwefelsaure Zinkoxyd, und das Zinkoxyd, wenn es mit Kohlensäure verbunden ist, so wie auch das reine Zinkoxyd in Schwefelzink verwandelt werden.

Nach Hrn. Oesten gaben 1,035 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxyd ($\dot{Zn}\dddot{S} + 7\dot{H}$) mit Schwefel im Wasserstoffgasstrome geglüht 0,345 Grm. Schwefelzink. Das Aequivalent des angewandten schwefelsauren Zinkoxyds an Schwefelzink ist 0,344 Grm.

In einem anderen Versuche gaben 0,362 Grm. Zinkoxyd 0,435 Grm. Schwefelzink; das berechnete Aequivalent ist 0,433 Grm. Schwefelzink.

Es ist jedoch hierbei eine Vorsichtsmaſsregel nicht zu übersehen. Man muſs sich hüten das Zinkoxyd im Wasserstoffstrome stark zu glühen, ohne dasselbe mit der gehörigen Menge von Schwefelpulver, das heiſst mit einem Ueberschuſs desselben gemengt zu haben. Das Schwefelzink ist nämlich im Wasserstoffstrome bei Rothglühhitze feuerbeständig, nicht aber das Zinkoxyd, das zwar sich nicht dem äuſsern Ansehn nach verändert, aber bei Rothglühhitze beständig an Gewicht abnimmt, indem kleine Mengen durch Wasserstoff zu Metall reducirt und verflüchtigt werden [1]).

1) 1,012 Grm. Zinkoxyd im Wasserstoffstrome eine halbe Stunde hindurch bei starker Rothglühhitze behandelt, verloren 0,013 Grm. an Gewicht. Noch einmal bei derselben Hitze zehn Minuten hindurch geglüht, verloren sie 0,004 Grm.

Hat man daher Zinkoxyd, kohlensaures Zinkoxyd und selbst auch schwefelsaures Zinkoxyd mit zu wenig Schwefel gemengt, so kann ein kleiner Verlust entstehen. Will man schwefelsaures Zinkoxyd auf die beschriebene Weise in Schwefelzink verwandeln, um aus demselben die Menge des Zinks zu bestimmen, so mufs es erst beim Zutritt der Luft geglüht werden; darauf wird es mit Schwefelpulver gemengt und im Wasserstoffstrome geglüht.

Es ist bemerkenswerth, wie leicht Zinkoxyd durchs Glühen mit Schwefel sich in Schwefelzink verwandelt, während die Bildung desselben aus metallischem Zink und Schwefel so schwer und erst bei einer sehr starken Hitze zu bewerkstelligen ist.

Kobalt.

Wenn das Kobaltoxyd aus seinen Lösungen durch Schwefelammonium als Schwefelkobalt gefällt worden ist, so kann aus dem Gewichte des erhaltenen Schwefelkobalts nicht mit Genauigkeit das des Kobalts bestimmt werden. Aber vielfältige Versuche haben auch gezeigt, dafs es nicht möglich ist, durch Glühen des Schwefelkobalts in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas mit oder ohne Zusatz von etwas Schwefelpulver eine bestimmte Schweflungsstufe des Kobalts zu erhalten, aus welcher man mit Sicherheit die Menge des Kobalts berechnen kann. Man erhält je nach der Temperatur des Glühens die Schwefelungsstufen CoS^2, Co^2S^3, CoS und bei Weifsglühhitze selbst Co^2S und Mengungen dieser untereinander. Das Resultat wird kein günstigeres, wenn man statt in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in Schwefelwasserstoffgas oder in Kohlensäuregas das Schwefelkobalt glüht, und erkalten läfst.

Als Hr. Oesten 0,972 Grm. von schön krystallisirtem schwefelsaurem Kobaltoxyd ($\dot{C}o\dddot{S}+7\dot{H}$) in Wasser löste, die Lösung durch Schwefelammonium fällte, und das erhaltene Schwefelkobalt mit Schwefel im Wasserstoffgasstrome bei schwacher Rothglühhitze glühte, erhielt er 0,319 Grm.; 0,313 Grm. u. 0,310 Grm. Schwefelkobalt. Das Aequi-

valent des angewandten schwefelsauren Kobaltoxyds an einfach Schwefelkobalt, Co S, ist 0,314 Grm.

Als 0,619 Grm. desselben schwefelsauren Kobaltoxyds mit Schwefel gemengt im Wasserstoffstrome bei einer ähnlichen Hitze geglüht wurden, wurden erhalten:

bei dunkler Rothglühhitze	0,194 Grm.	Schwefelkobalt
unter dunkler Rothglühhitze	0,202 »	»
bei starker Rothglühhitze	0,191 »	»
unter starker Rothglühhitze	0,200 »	»

Bei jedem erneutem Glühen wurde zum Schwefelkobalt etwas Schwefel hinzugefügt.

Das Aequivalent an Schwefelkobalt Co S ist 0,200 Grm.

Als darauf 0,905 Grm. desselben schwefelsauren Kobaltoxydes mit Schwefel gemengt im Wasserstoffgasstrome vermittelst eines kleinen Gebläses bei Weifsglühhitze behandelt wurden, wurden 0,272 Grm. und 0,269 Grm. Schwefelkobalt erhalten. Das Aequivalent des angewandten schwefelsauren Kobaltoxyds an Schwefelkobalt von der Zusammensetzung Co S ist 0,291 Grm. und an Schwefelkobalt von der Zusammensetzung $Co^2 S$ 0,240 Grm.

Es wurde ferner eine nicht bestimmte Menge von schwefelsaurem Kobaltoxyd mit Schwefel gemengt im Wasserstoffgasstrome bei verschiedenen Temperaturen behandelt; es konnten aber keine constanten Gewichte erhalten werden. Bei einer Temperatur von der dunkelsten Rothglühhitze bis zur Weifsglühhitze schwankte das Gewicht bei 24 Behandlungen zwischen 0,762 Grm. und 0,642. Grm. Bei dunkler Rothglühhitze bildet sich ein schwarzes Pulver, das wesentlich aus Co S besteht. Bei starker Rothglühhitze sintert dasselbe etwas zusammen, und ähnelt gepulvertem Schwefelkies; bei Weifsglühhitze schmilzt es leicht zu einer gelben Kugel zusammen, die stark auf die Magnetnadel wirkt.

Da man also nicht auf eine so leichte Weise, wie beim Schwefelmangan, beim Schwefeleisen und beim Schwefelzink aus dem Schwefelkobalt durchs Glühen in Wasserstoffgas eine bestimmte Schweflungsstufe erhalten kann, so ist man gezwungen, in dem durch Schwefelammonium gefällten

Schwefelkobalt nach der alten Methode das Kobalt zu bestimmen. Man oxydirt es durch Salpetersäure oder durch Königswasser, und fällt das Kobaltoxyd durch Kalihydrat. Die Fällung keines Oxyds aber durch Kalihydrat kann ein so fehlerhaftes Resultat geben, wie die des Kobaltoxyds, da es durch Auswaschen nicht gänzlich von einem Kaligehalte befreit werden kann, den man erst aus demselben ausziehen kann, wenn das Oxyd durch Wasserstoffgas zu Metall reducirt, und dann mit Wasser behandelt worden ist.

Nickel.

Wird das durch Schwefelammonium gefällte Schwefelnickel nach Verbrennung des Filtrums mit Schwefelpulver in einem Wasserstoffstrome der starken Rothglühhitze ausgesetzt, so erhält man Schwefelnickel, aber von nicht so constanter Zusammensetzung, wie beim Schwefelmangan, beim Schwefeleisen und beim Schwefelzink. Gewöhnlich bildet sich ein geschmolzenes Schwefelnickel von der Zusammensetzung $Ni^2 S$, von dichtem Bruch, blafsgelber Farbe und metallischem Glanze. Es wirkt stark auf die Magnetnadel. Es ist diefs eine Schwefelungsstufe des Nickels, die schon früher von Arfvedson dargestellt worden ist, als er Wasserstoffgas über glühendes schwefelsaures Nickeloxyd leitete [1]).

Dasselbe Schwefelnickel erhält man auch, wenn schwefelsaures Nickeloxyd, nachdem man aus demselben das Krystallwasser verjagt, mit Schwefel gemengt im Wasserstoffgasstrome erhitzt. Aus dem krystallisirten schwefelsauren Nickeloxyd kann man leichter das Krystallwasser durch gelinde Hitze verjagen, ohne dafs dabei Säure entweicht, als diefs beim krystallisirten schwefelsauren Manganoxydul der Fall ist.

Durch gelinde Erhitzung erhielt Hr. Oesten aus 0,752 Grm. des (viergliedrig) krystallisirten schwefelsauren Nickeloxyds ($\dot{Ni}\dddot{S} + 6\dot{H}$) 0,443 Grm. wasserfreies Salz; die berechnete Menge ist 0,442 Grm.

1) Pogg. Ann. Bd. I, S. 65.

1,061 Grm. desselben schwefelsauren Nickeloxydes bei starker Rothglühhitze mit Schwefel im Wasserstoffgasstrome erhitzt, gaben 0,307 Grm., 0,306 Grm. und 0,306 Grm. Schwefelnickel. Das Aequivalent des angewandten schwefelsauren Salzes an Schwefelnickel von der Zusammensetzung Ni^2S ist 0,300 Grm.

2,887 Grm. des schwefelsauren Nickeloxydes wurden in einem offenen Porcellantiegel vermittelst eines Gebläses geglüht. Es wurde hierdurch die Schwefelsäure vollständig ausgetrieben, und 0,815 Grm. Nickeloxyd erhalten, was genau mit der berechneten Menge übereinstimmt, wenn man die Bestimmung des Atomgewichts von Schneider zu Grunde legt [1]) (29, H = 1, 362,5, O = 100). Man mufs hierbei sorgfältig den Zutritt der reducirenden Gasarten verhindern, wodurch etwas Nickeloxyd reducirt wird. In einem Strome von Wasserstoffgas geglüht wurden 0,638 Grm. metallinisches Nickel erhalten, während die Berechnung 0,639 Grm. giebt. Diese wurden mit Schwefel gemengt zwei Stunden hindurch im Wasserstoffgasstrome der Rothglühhitze ausgesetzt. Es wurden 0,916 Grm. Schwefelnickel erhalten, welches der Zusammensetzung Ni^4S^3 entspricht, also eine höhere Schwefelungsstufe des Nickels als Ni^2S ist, und welche sich der des gewöhnlichen Schwefelnickels Ni S nähert. Wurde aber mit dem Glühen im Wasserstoffgasstrome nach Zusetzen von Schwefel noch einmal 2 Stunden hindurch fortgefahren, so wurden 0,847, und nach wiederum 2 Stunden 0,849 Grm. Schwefelnickel erhalten. Aber dieses Schwefelnickel entspricht noch nicht der Zusammnnsetzung Ni^2S, nach welcher 0,815 Grm. hätten erhalten werden müssen, oder ebenso viel an Gewicht wie das angewandte Nickeloxyd, mit welchem das Schwefelnickel Ni^2S dasselbe Atomgewicht theilt.

3,509 Grm. des schwefelsauren Nickeloxyds wurden darauf erst ohne Zusatz von Schwefel stark geglüht, und sodann mit Schwefel gemengt und ohne Hülfe des Wasserstoffstromes einer sehr starken Rothglühhitze ausgesetzt. Dadurch wurden 0,994 Grm. an Schwefelnickel erhalten,

1) Pogg. Ann. Bd. S. 107, S. 616.

ziemlich genau von der Zusammensetzung Ni^2S, nach welcher 0,991 Grm. hätten erzeugt werden müssen. Als dieselben bei starker Rothglühhitze einem Strome von Wasserstoffgas ausgesetzt wurden, verminderte sich das Gewicht des Schwefelnickels bis auf 0,967 Grm. und darauf mit Hülfe des Gebläses bis auf 0,950 Grm. Als nun das Schwefelnickel unter Zusetzen von Schwefel, ohne Hülfe von Wasserstoffgas geglüht wurde, vermehrte sich das Gewicht bis auf 0,978 Grm. und 0,979 Grm.

Bei einem fernern Versuche gaben 1,026 Grm. Nickeloxyd (durchs Glühen des schwefelsauren Nickeloxydes vermittelst des Gebläses erhalten) mit Schwefel in einem Wasserstoffgasstrome geglüht 1,083 Grm. Schwefelnickel.

Es wurde endlich schwefelsaures Nickeloxyd, nachdem aus ihm das Wasser verjagt worden war, mit Schwefel gemengt in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas einer Rothglühhitze ausgesetzt. 1,591 Grm. des schwefelsauren Nickeloxyds gaben auf diese Weise nach wiederholtem Zusetzen von Schwefel 0,557 Grm., 0,562 Grm., 0,574 Grm., 0,569 Grm., 0,574 Grm. und 0,567 Grm. Schwefelnickel.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs es nicht möglich ist, durchs Glühen in einem Wasserstoffgasstrome ein Schwefelnickel von einer bestimmten Zusammensetzung zu erhalten. Man ist daher gezwungen, in dem durch Schwefelammonium gefällten Schwefelnickel bei quantitativen Analysen das Nickel nach der alten Methode zu bestimmen; das heifst, es mit Salpetersäure, mit Königswasser oder mit Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali zu behandeln, und aus der erhaltenen Lösung das Nickeloxyd durch Kalihydrat zu fällen.

Cadmium.

Es geht nicht an, das auf nassem Wege erzeugte und getrocknete Schwefelcadmium in einem Wasserstoffstrome zu erhitzen, um wie bei anderen Metallen aus dem Gewichte des auf diese Weise erhaltenen Schwefelmetalls das des Metalls zu bestimmen. Das Schwefelcadmium ist für diese Bestim-

mung zu flüchtig, und wenn bei diesem Versuche selbst eine geringe Hitze angewandt worden ist, so verflüchtigt sich eine nicht unbedeutende Menge.

Blei.

Wenn man das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas aus seinen Lösungen als Schwefelblei gefällt hat, so pflegt man es auf einem gewogenen Filtrum bei 100° zu trocknen und aus dem Gewichte desselben das des Bleioxyds oder des Bleis zu berechnen. Ich habe indessen schon früher bemerkt, dafs durch dieses Verfahren unrichtige Resultate erhalten werden [1]). Je länger das gefällte Schwefelblei einer Temperatur von 100° ausgesetzt wird, desto mehr nimmt es durch Oxydation an der Luft an Gewicht zu, und diese Gewichtszunahme kann mehrere Procente betragen, wenn das Trocknen längere Zeit fortgesetzt worden ist. Diese Oxydation des Schwefelbleis an der Luft wird auch nicht verhindert, wenn man nach dem Auswaschen dasselbe mit starkem Alkohol auf dem Filtrum übergossen hat.

Häufig wird das auf nassem Wege erhaltene Schwefelblei, besonders wenn man vermuthet, dafs es eingemengten Schwefel enthält, durch starke Salpetersäure zu schwefelsaurem Bleioxyd oxydirt; bisweilen auch verwandelt man es durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorblei. Aber diese Umänderungen des Schwefelbleis sind langwierig und können mit Verlusten verbunden seyn, wenn sie nicht mit Sorgfalt ausgeführt werden.

Man hat sie indessen nicht nöthig; man kann das Schwefelblei als solches bestimmen, wenn man es nach dem Trocknen und nach Verbrennung des Filtrums mit etwas Schwefelpulver in einem Strome von Wasserstoffgas bei ziemlich starker Rothglühhitze glüht. Wenn zwei Behandlungen der Art dasselbe Gewicht zeigen, so hat man die richtige Menge des Schwefelbleis erhalten, aus welchem man die des Bleioxyds mit grofser Sicherheit berechnen

1) Pogg. Ann. Bd. 91, S. 110.

kann. Es verflüchtigt sich bei der Rothglühhitze in der Wasserstoffgas-Atmosphäre kein Schwefelblei. Wendet man eine schwache Rothglühhitze an, so enthält das Schwefelblei mehr Schwefel, als der Zusammensetzung PbS entspricht. Das erhaltene Schwefelblei mufs ganz krystallinisch seyn.

Aus 0,890 Grm. schwefelsaurem Bleioxyd erhielt Hr. Oesten bei der Behandlung mit Schwefel und Wasserstoffgas in starker Rothglühhitze 0,703 Grm. Schwefelblei PbS. Die berechnete Menge ist 0,702 Grm. Bei schwacher Rothglühhitze bleibt ziemlich viel schwefelsaures Bleioxyd unzersetzt, und hat seine weifse Farbe behalten.

Wismuth.

Das durch Schwefelwasserstoffgas aus den Lösungen des Wismuthoxyds gefällte Schwefelwismuth gehört zu den wenigen auf nassem Wege erzeugten Schwefelmetallen, die sich beim Trocknen und bei einer Erhitzung bis zu 100° nicht verändern und oxydiren. Es scheint indessen etwas Wasser zu enthalten, wie das analog zusammengesetzte und auf nassem Wege erzeugte Schwefelantimon, aber nicht mehr als 0,5 bis 0,66 Proc., welches erst bei 200° entweicht. Indessen wohl nur in seltenen Fällen kann man von der Reinheit des gefällten Schwefelwismuths überzeugt seyn, fast immer enthält es weniger Wismuth und mehr Schwefel, als es enthalten sollte, besonders da man es bei analytischen Untersuchungen aus ziemlich stark sauren Lösungen, namentlich aus Lösungen in Salpetersäure zu fällen pflegt, und die Salpetersäure das Schwefelwismuth leicht angreift, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Schwefelwismuth ist von den Schwefelmetallen, welche aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden können, eins von denen, welche am leichtesten durch oxydirende Säuren zersetzt werden können. Man darf daher das gefällte Schwefelwismuth nur dann filtriren, wenn die Flüssigkeit stark nach Schwefelwasserstoff riecht. Es ereignet sich sehr oft, dafs durchs Stehen nach nicht gar

zu langer Zeit eine solche Flüssigkeit den Geruch nach Schwefelwasserstoff ganz verliert, und die Salpetersäure zersetzend auf das Schwefelwismuth einwirkt. Man mufs dann zu der Flüssigkeit mehr Wasser hinzufügen, von Neuem Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe leiten, und besonders darauf sehen, dafs während des Filtrirens die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff riecht.

Es ist daher nothwendig, in dem Schwefelwismuth den Gehalt von Wismuth zu bestimmen. Es kann diefs zwar geschehen, wenn man das Schwefelwismuth wie andere Schwefelmetalle in einem Strome von Wasserstoffgas glüht. Da das Schwefelwismuth schon durch blofse Einwirkung einer erhöhten Temperatur sich langsam, wie Schneider gezeigt hat, in metallisches Wismuth verwandelt, so geschieht diefs leichter in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas. Aber auch in dieser wird die vollständige Umwandlung des Schwefelwismuths zu langsam bewirkt, so dafs es nicht zweckmäfsig wäre, diese Methode zur Bestimmung des Metalls in der Schwefelverbindung benutzen zu wollen.

Man mufs also, um die Menge des Wismuths im Schwefelwismuth zu bestimmen, die alte gewöhnliche Methode anwenden, das Schwefelwismuth durch Salpetersäure zersetzen, und in der salpetersauren Lösung das Wismuthoxyd bestimmen.

Man kann indessen den Wismuthgehalt im Schwefelwismuth durchs Schmelzen mit Cyankalium abscheiden, eine Methode, welche ich schon vor längerer Zeit vorgeschlagen habe [1]). Man schmelzt das Schwefelwismuth mit ungefähr der fünffachen Menge von käuflichem Cyankalium in einem kleinen bedeckten Porcellantiegel zusammen; es wird dadurch das Schwefelwimuth vollständig reducirt. Das Schwefelwismuth erfordert zur Reduction ein längeres Schmelzen bei gröfserer Hitze, als die oxydirten Verbindungen des Wismuths und die Bleiverbindungen. Schmelzt man zu kurze Zeit bei schwächerer Hitze, so erhält man einen Metallregulus und ein schwarzes Pulver, das eine Mengung

1) Pogg. Ann. Bd. 91, S. 104.

von metallischem Wismuth und von Schwefelwismuth ist; bei längerem Schmelzen aber vereinigt sich gewöhnlich Alles zu einem grofsen metallischen Korne. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser übergossen, wodurch sie bis auf das reducirte Wismuth aufgelöst wird. Man giefst die Lösung sobald wie möglich von dem metallischen Wismuth ab, und wäscht dieses erst mit Wasser, dann mit verdünntem und endlich mit etwas concentrirtem Alkohol ab, worauf man nach dem Trocknen sein Gewicht bestimmt. Hat man nach der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser neben einem grofsen Regulus von Wismuth schwarzes Pulver erhalten, so mufs letzteres noch einmal mit Cyankalium geschmolzen werden. Beim Schmelzen des Schwefelwismuths mit Cyankalium findet ein Sprützen statt. Geschieht das Schmelzen in einem zu kleinen Porcellantiegel, so wird etwas von der schmelzenden Masse gegen die Unterseite des Deckels gesprützt, und dadurch kann etwas vom Schwefelwismuth sich der Einwirkung des schmelzenden Cyankaliums entziehen. Das Schmelzen mufs daher in einem nicht zu kleinen Porcellantiegel stattfinden.

Bei diesen Reductionen vermittelst des Cyankaliums wird man oft dadurch in Verlegenheit gesetzt, dafs beim Schmelzen mit Cyankalium die Glasur des angewandten Porcellantiegels leicht ziemlich stark angegriffen wird. Früher gab es in der hiesigen königlichen Porcellanfabrik kleine Porcellantiegel, welche der Einwirkung des schmelzenden Cyankaliums widerstanden. Bei Anwendung aber von gewöhnlichen Porcellantiegeln lösen sich kleine Stückchen der Tiegelmasse ab, die man oft nicht gut vollkommen von dem metallischen Wismuth trennen kann, wenn dieses nicht in einem Korne erhalten worden ist. In diesem Falle erhält man indessen immer noch ein gutes Resultat, wenn man auf folgende Weise verfährt: Der anzuwendende kleine Porcellantiegel wird vor dem Versuche gewogen. Nachdem in ihm die Reduction mit Cyankalium vorgenommen worden ist, und man die erkaltete geschmolzene Masse mit Wasser behandelt hat, giefst man die Lösung durch ein

kleines gewogenes Filtrum, auf welchem man auch die größeren Wismuthkugeln mit den vom Tiegel abgelösten Theilchen der Tiegelmasse sammelt und auswäscht. Das Filtrum mit dem Inhalte wird darauf in den gereinigten Tiegel gelegt, getrocknet und mit demselben gewogen.

Kupfer.

Das durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelkupfer wird durch Glühen in einem Porcellantiegel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas unter Zusetzen von etwas Schwefelpulver vollständig in das Schwefelkupfer Cu^2S verwandelt. Man erhält Resultate, welche vollkommen zuverlässig sind.

Ebenso werden andere Verbindungen des Kupfers, namentlich Kupferoxyd und Kupferoxydul, schwefelsaures Kupferoxyd und andere Kupferoxydsalze unter Zusetzen von Schwefelpulver in einem Strome von Wasserstoffgas vollständig in das Schwefelkupfer Cu^2S verwandelt.

Als Hr. Oesten 1,380 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd, $\dot{C}u\dddot{S}+5\dot{H}$, nach Verjagung des Wassers mit Schwefel ohne Hülfe von Wasserstoffgas in einem bedeckten Tiegel erhitzte, erhielt er 0,440 Grm. Schwefelkupfer Cu^2S, und bei einer Wiederholung 0,441 Grm. Mit Schwefel im Wasserstoffgasstrome erhitzt, wurden 0,437 Grm. Schwefelkupfer bei wiederholten Versuchen erhalten. Das Aequivalent des angewandten schwefelsauren Kupferoxyds an Schwefelkupfer Cu^2S ist 0,438 Grm.

Diese leichte Bestimmung des Kupfers macht die viel Zeit raubende gewöhnliche Behandlung des durch Schwefelwasserstoffgas erhaltenen Schwefelkupfers, dasselbe durch Salpetersäure oder durch Königswasser zu oxydiren, und aus der Lösung das Kupferoxyd durch Kalihydrat zu fällen, ganz überflüssig.

Durch die genaue Bestimmung des Kupfers als das Schwefelkupfer Cu^2S ist es bei weitem zweckmäfsiger, unter fast allen Verhältnissen das Kupferoxyd aus seinen Lösungen, dieselben mögen neutral oder sauer seyn, durch

Schwefelwasserstoffgas zu fällen. Es ist diese Methode der Abscheidung des Kupfers der Fällung des Oxyds vermittelst Kalihydrats weit vorzuziehen. Denn das gefällte Schwefelkupfer läſst sich sehr leicht auswaschen, wenn man als Waschwasser ein Wasser anwendet, zu welchem man Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt hat, während das durch Kalihydrat ausgeschiedene Kupferoxyd schwer und nur durch langes Waschen von einem Kaligehalte zu befreien ist.

Silber.

Es ist bisweilen zweckmäſsig, das Silber aus seinen Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelsilber zu fällen. Wenn man dasselbe nicht unmittelbar nach der Fällung filtrirt, sondern erst nachdem es sich vollständig abgesetzt hat, so läſst es sich gut filtriren und sehr leicht auswaschen.

Das auf nassem Wege erhaltene Schwefelsilber gehört zu den Schwefelmetallen, die, durch Schwefelwasserstoffgas erzeugt, beim Zutritt der Luft auf einem gewogenen Filtrum bei 100° getrocknet werden können, ohne sich zu verändern. Man kann daher mit Genauigkeit aus dem Gewichte des getrockneten Schwefelsilbers das des Silbers berechnen.

Man kann indessen auch sehr leicht in dem Schwefelsilber den Gehalt an Silber unmittelbar bestimmen, wenn man dasselbe nach dem Trocknen im Porcellantiegel in einem Strome von Wasserstoffgas der Rothglühhitze aussetzt. Es verwandelt sich dadurch sehr leicht in metallisches Silber. Man umgeht dadurch die Behandlung des Schwefelsilbers mit Salpetersäure, und die Fällung als Chlorsilber. Diese Reduction, welche immer geschehen muſs, wenn man im Schwefelsilber eingemengten Schwefel vermuthet, ist so leicht auszuführen, daſs man sich ihrer statt der Wägung des Schwefelsilbers bedienen kann, zumal, da man in diesem Falle nicht ein gewogenes Filtrum anzuwenden braucht.

Aus einer Lösung von 1,635 Grm. salpetersauren Silber-

oxyds erhielt Hr. Oesten durch Schwefelwasserstoffgas 1,191 Grm. bei 100° getrockneten Schwefelsilbers; die berechnete Menge ist 1,192 Grm. Nach Verbrennung des Filtrums im Wasserstoffstrome geglüht, wurden 0,976 Grm. metallisches Silber erhalten; der Berechnung nach sind 0,97" Grm. darin enthalten.

Quecksilber.

Wenn man vermittelst des Schwefelwasserstoffgases aus einer Lösung des Quecksilberoxyds oder des Chlorids Schwefelquecksilber gefällt hat, so kann dasselbe wie das Schwefelsilber auf einem gewogenen Filtrum bei 100° an der Luft getrocknet werden, ohne sich in seiner Zusammensetzung zu verändern, so dafs man durch Wägung der getrockneten Schwefelverbindung sehr genau die Menge des Metalls bestimmen kann.

Ist man indessen nicht vollkommen von der Reinheit des Schwefelquecksilbers überzeugt, und will man die Menge des Quecksilbers in demselben bestimmen, so ist eine der besten Methoden, dasselbe aufzulösen, folgende: Man sammelt das Schwefelquecksilber auf einem kleinen Filtrum von nicht zu dickem Papier, und nachdem es ausgewaschen ist, bringt man es noch feucht mit dem Filtrum in ein Becherglas, und übergiefst es in demselben mit einer verdünnten Lösung von Kalihydrat: Man leitet darauf durch das Ganze einen Strom von Chlorgas, während man von Zeit zu Zeit umrührt. Wenn man das Becherglas auch nur mäfsig während der Operation erwärmt, so ist nach kurzer Zeit das Schwefelquecksilber aufgelöst worden. Man mufs hierbei einen Ueberschufs von Kalihydrat vermeiden, so dafs die Lösung schnell sauer werden kann. Ist diefs geschehen, so ist auch die Lösung des Schwefelquecksilbers erfolgt. Durch die erste Einwirkung des Chlorgases wird vor der Lösung das Schwefelquecksilber zuerst roth, dann heller und weifs, indem sich die weifse Verbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberchlorid bildet. In der

Lösung bestimmt man darauf das Quecksilber am besten nach Methoden, von denen später die Rede seyn wird.

Auf diese Weise wird nicht nur das schwarze Schwefelquecksilber aufgelöst, sondern auch der Zinnober, nachdem er pulverisirt worden ist.

Man könnte auch das Schwefelquecksilber in verdünnter Chlorwasserstoffsäure suspendiren, und durch das Gemenge Chlorgas leiten, oder chlorsaures Kali hinzufügen und erhitzen, aber dadurch erfolgt die Lösung des Schwefelquecksilbers bei weitem später, als durch Kalihydrat und Chlorgas.

Aus neutralen oder ammoniakalischen Lösungen kann man das Quecksilber als Schwefelquecksilber vollkommen durch Schwefelammonium fällen, ohne dafs ein Ueberschufs desselben Schwefelquecksilber auflöst. Dieses Schwefelquecksilber kann mit reinem Wasser ausgewaschen werden. Es ist sicherer, es auf die angeführte Weise aufzulösen, und in der Lösung das Quecksilber zu bestimmen, als es nach dem Trocknen seinem Gewichte nach zu bestimmen. — Um das Quecksilber vollständig durch Schwefelammonium als Schwefelquecksilber fällen zu können, darf in der Lösung nicht freies Kali- oder Natronhydrat, oder auch nicht kohlensaures Alkali zugegen seyn. Solche Lösungen können namentlich entstehen, wenn Quecksilberchlorid mit einer bedeutenden Menge von einem alkalischen Chlormetall verbunden ist; zu einer solchen Lösung kann man Kalihydrat setzen, ohne dafs eine Ausscheidung von Quecksilberoxyd erfolgt. Durch Schwefelammonium (so wie durch Schwefelkalium) erfolgt in einer solchen Lösung kein Niederschlag von Schwefelquecksilber. Man mufs in diesem Falle die Lösung durch Chlorwasserstoffsäure übersättigen, und kann dann durch Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber als Schwefelverbindung niederschlagen.

Uran.

Uranoxydul (durch Reduction des Uranoxyds vermittelst Wasserstoffgas erhalten) verändert sich nicht im Mindesten, wenn es mit Schwefel gemengt in einer Atmosphäre von

Wasserstoffgas geglüht wird. Man erhält das ursprüngliche Gewicht des Uranoxyduls wieder. — Uranoxyd wird auf diese Weise, wie durch reines Wasserstoffgas, in Oxydul verwandelt.

VII. *Mittheilungen aus dem Laboratorium; von R. Schneider.*

IV. Ueber das Quecksilberfluorür; von R. Finkener.

Berzelius [1]) hat in Bezug auf das Quecksilberfluorür Folgendes angegeben: Es konnte noch nicht mit Sicherheit hervorgebracht werden. Wird ein Gemisch von Calomel und Fluornatrium in einem Glaskolben erhitzt, so erhält man ein weifses Sublimat, welches sowohl Fluor als Chlor enthält. Fluorwasserstoffsäure trübt nicht salpetersaures Quecksilberoxydul; bei dem Abdampfen entweicht die Wasserstoffsäure und das salpetersaure Salz schiefst unverändert an.

Das Quecksilberfluorür war also bis jetzt unbekannt. Ich habe gefunden, dafs diese Verbindung auf verschiedene Weise erhalten werden kann.

Wird in eine Auflösung von Fluorsilber, erhalten durch Zusatz von kohlensaurem Silberoxyd zu Fluorwasserstoffsäure, frisch gefälltes Quecksilberchlorür im Ueberschufs eingetragen, so nimmt dasselbe sofort, indem es sich zum Theil in Quecksilberfluorür verwandelt, eine gelbe Farbe an; allmählich wird sämmtliches Silber als Chlorsilber gefällt und Quecksilberfluorür tritt in Lösung. Beim Abdampfen dieser Lösung im Wasserbade erhält man kleine gelbe (kubische?) Krystalle, die aus reinem Quecksilberfluorür bestehen.

1) Lehrbuch Bd. III, S. 867.

Noch leichter und bequemer wird diese Verbindung erhalten durch Eintragen von frisch gefälltem kohlensauren Quecksilberoxydul in Fluorwasserstoffsäure [1]). Dabei findet unter Entweichen der Kohlensäure sofort die Bildung von Quecksilberfluorür statt. Anfangs bleibt Alles gelöst; bei weiterem Eintragen des kohlensauren Salzes, womit solange fortgefahren wird, als die Zersetzung energisch stattfindet, scheidet sich ein schweres, hellgelbes, krystallinisches Pulver ab. Dieses ist Quecksilberfluorür. Durch Waschen mit wenig Wasser, Abpressen zwischen Fliefspapier und Trocknen über Schwefelsäure und Kalk wird es leicht rein erhalten.

Behufs der Analyse wurde die feingeriebene Substanz in einem geräumigen Platintiegel in stark verdünnter Salpetersäure aufgelöst, mit Salzsäure versetzt, das gefällte Quecksilberchlorür auf ein gewogenes Filtrum gebracht und nach dem Trocknen bei 70 bis 80° C. gewogen. Aus dem Filtrat wurde das Fluor nach der von H. Rose [2]) angegebenen Methode als Fluorcalcium bestimmt. Zur Controlle wurde diefs durch Schwefelsäure in schwefelsaure Kalkerde verwandelt und diese gleichfalls gewogen.

In einem anderen Falle wurde die stark verdünnte salpetersaure Auflösung des Quecksilberfluorürs in einen Ueberschufs einer mit Schwefelwasserstoffwasser versetzten Auflösung von kohlensaurem Natron eingetragen, das gefällte Schwefelquecksilber nach dem Auswaschen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt, aus der filtrirten, von Chlor befreiten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber gefällt und als Schwefelquecksilber gewogen. Das Fluor wurde auf dieselbe Weise wie bei der ersten Analyse bestimmt.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

1) 1,107 Grm. angewandter Substanz gaben 1,185 Grm. Quecksilberchlorür und 0,189 Grm. Fluorcalcium. Aus

1) Frisch gefälltes reines Quecksilberoxydul scheint von Fluorwasserstoffsäure fast gar nicht angegriffen zu werden.

2) Handbuch der anal. Chemie Bd. II, S. 552.

diesen 0,189 Grm. Fluorcalcium wurden 0,327 Grm. schwefelsaure Kalkerde erhalten, denen 0,188 Grm. Fluorcalcium entsprechen.

2) 1,037 Grm. Substanz gaben 1,097 Grm. Schwefelquecksilber und 0,178 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,312 Grm. schwefelsaure Kalkerde, denen 0,179 Grm. Fluorcalcium entsprechen.

Der Formel des Quecksilberfluorürs ($Hg_2 Fl$) entsprechen folgende Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.	Gefunden. Mittel.
Hg^2	= 200	91,32 Proc.	90,91	91,19	91,01
Fl	= 19	8,68 »	8,32	8,36	8,34
	219	100,00	99,23	99,55	99,39

Aus einer fluorwasserstoffsauren Auflösung von Quecksilberfluorür, wie man sie durch Eintragen von kohlensaurem Quecksilberoxydul in stark verdünnte Fluorwasserstoffsäure erhält, scheiden sich beim Verdampfen im Wasserbade kleine gelbe, mit einander verwachsene Krystalle aus. Wird die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (über Schwefelsäure und Kalk) verdunstet, so sind die ausgeschiedenen Krystalle gröfser, aber auch so innig mit einander verwachsen, dafs ihre Form nicht mit Sicherheit erkannt werden kann. Es scheinen Würfel zu seyn.

Die Analyse dieser Krystalle, gleichviel ob dieselben bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur angeschossen waren, führte ebenfalls zu der Formel $Hg^2 Fl$, wie sich aus folgenden Zahlen ergiebt:

1) 0,987 Grm. (bei 50 bis 60° krystallisirt) gaben 1,052 Grm. Quecksilberchlorür und 0,170 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,298 Grm. schwefelsaure Kalkerde (entsprechend 0,171 Grm. Ca Fl).

2) 0,923 Grm. (bei gewöhnlicher Temperatur angeschossen) gaben 0,986 Grm. Quecksilberchlorür und 0,158 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,274 Grm. schwefelsaure Kalkerde (entsprechend 0,157 Grm. Ca Fl).

Die Formel $Hg_2 Fl$ verlangt:	Gefunden I.	II.
91,32 Proc.	90,71	90,92
8,68 »	8,39	8,34
100.	99,10.	99,26.

Das Quecksilberfluorür wird von Wasser theilweise zersetzt; es bildet sich Quecksilberoxydul und Fluorwasserstoffsäure, in welcher sich ein Theil des unzersetzten Fluorürs auflöst. Diese Zersetzung scheint schon durch den Wassergehalt der Luft bewirkt zu werden, da die Verbindung sich beim Liegen an der Luft (besonders bei Zutritt des Lichts) leicht schwärzt. In trockner Luft läſst sich das Quecksilberfluorür bis ungefähr 260° C. erhitzen, ohne zersetzt zu werden; bei höherer Temperatur sublimirt Quecksilber, während gleichzeitig das Glas, in dem das Erhitzen stattfindet, stark angegriffen wird.

Kali scheidet aus einer fluorwasserstoffsauren Auflösung von Quecksilberfluorür Quecksilberoxydul aus.

Aetzammoniakflüssigkeit bringt in derselben einen schwarzen Niederschlag hervor, der jedoch gleich nach seiner Entstehung die schwarze Farbe verliert und mehr oder weniger grau wird. Filtrirt man die schwach alkalische Flüssigkeit sogleich ab, so enthält dieselbe eine erhebliche Menge Quecksilberoxyd aufgelöst und setzt nach kurzer Zeit eine weiſse Masse ab, die sich in ziemlich concentrirter Salzsäure löst und die Quecksilber, Ammoniak und Fluor als wesentliche Bestandtheile enthält. Auf diese Substanz werde ich bei einer späteren Gelegenheit ausführlich zurückkommen.

Wird der schwarze Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure übergossen, so bildet sich unter Stickstoffoxyd-Entwickelung salpetersaures Quecksilberoxydul, das in Lösung tritt, während eine weiſse Quecksilberoxyd-haltige Masse zurückbleibt. Bekanntlich verhält sich das salpetersaure Quecksilberoxydul unter gewissen Umständen auf ähnliche Weise: in concentrirter Lösung wird es durch einen groſsen Ueberschuſs von Ammoniak theilweise in Queck-

silber und eine Quecksilberoxyd-Verbindung zersetzt. Bei dem Quecksilberfluorür scheint diese Zersetzung immer vor sich zu gehen. Selbst wenn man zu einer wenig freie Fluorwasserstoffsäure enthaltenden, stark verdünnten Auflösung von Quecksilberfluorür eine kleine Menge verdünnter Ammoniakflüssigkeit setzt, so dafs noch eine saure Reaction stattfindet, enthält die sogleich filtrirte Flüssigkeit eine erhebliche Menge Quecksilberoxyd und der Niederschlag, auch wenn er bei gewöhnlicher Temperatur und unter Abhaltung des Lichts getrocknet wurde, metallisches Quecksilber.

Vollständig ist die Zersetzung, wenn man trocknes Quecksilberfluorür einige Zeit unter häufigem Umrühren mit Ammoniakflüssigkeit behandelt. Verdünnte Salpetersäure zieht dann aus dem Rückstande, bei längerer Berührung mit demselben, eine Menge Quecksilber aus, die von dem Quecksilbergehalte des angewandten Fluorürs sehr nahe die Hälfte beträgt. 1,993 Grm. Fluorür (mit 91,32 Proc. Hg) auf diese Weise behandelt, gaben bei der Fällung des salpetersauren Auszuges mit Salzsäure 1,053 Grm. Quecksilberchlorür, entsprechend 44,87 Proc. Quecksilber.

Von trocknem Ammoniakgas wird das Quecksilberfluorür geschwärzt. Um die Menge des hierbei absorbirten Ammoniaks zu bestimmen, wurde die feingeriebene Substanz in eine Kugelröhre gebracht und diese zwischen zwei ungefähr 2 Fufs lange, mit frisch geglühten Kalkstücken gefüllte Glasröhren eingeschaltet, von denen die eine mit der zur Ammoniak-Entwickelung dienenden Retorte, die andere mit einer rechtwinklich gebogenen, unter Quecksilber mündenden engen Glasröhre verbunden war. In diesem Apparate wurde das nach der oben beschriebenen Methode dargestellte Quecksilberfluorür längere Zeit der Einwirkung des Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt. Dabei zeigte sich, dafs nur eine äuferst langsame Absorption stattfand; dieselbe war selbst nach mehrtägigem Darüberleiten des Gases noch nicht beendigt.

Etwas schneller verlief die Absorption bei Anwendung

von Quecksilberfluorür im Zustande sehr feiner Vertheilung, wie es durch Zusatz von Fluorkalium zu einer Auflösung von krystallisirtem Quecksilberfluorür in verdünnter Fluorwasserstoffsäure erhalten wird [1]). In diesem Falle war die Absorption nach zwei- bis dreitägiger Behandlung des Fluorürs mit Ammoniak beendigt; es fand keine fernere Gewichtszunahme mehr statt. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

1) 1,389 Grm. Hg^2Fl absorbirten 0,108 Grm. Ammoniak
2) 1,522 Grm. Hg^2Fl absorbirten 0,114 Grm. Ammoniak.

Diese Zahlen drücken sehr nahe das Verhältnifs gleicher Aequivalente aus, führen also zu der Formel $Hg_2Fl.NH_3$.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	Mittel.
$Hg^2Fl = 219$	92,80 Proc.			
$NH_3 = 17$	7,20 »	7,21	6,97	7,09
236	100,00.			

In trockener Luft scheint das Quecksilberfluorür-Ammoniak beständig zu seyn. Auch wenn es in einem trocknen Luftstrome bis 100° C. erwärmt wird, giebt es nur sehr wenig Ammoniak (0,2 Proc.) ab; zugleich wird eine sehr kleine Menge von metallischem Quecksilber ausgeschieden. Durch Wasser scheint es in Quecksilber und eine Quecksilberoxyd-Verbindung zerlegt zu werden.

V. Ueber Wismuth- und Antimonjodosulfuret; von R. Schneider.

Schon gelegentlich meiner früheren Mittheilungen [2]) über die Darstellung des Jodwismuths aus Jod und Schwefelwismuth habe ich angegeben, dafs nach beendigter Subli-

1) Das auf diese Weise dargestellte Quecksilberfluorür, ein hellgelbes, sehr lockeres Pulver, hält beim Auswaschen ziemlich hartnäckig eine kleine Menge von fluorwasserstoffsaurem Fluorkalium zurück, das indefs durch fortgesetztes Waschen vollständig entfernt werden kann. In 100 Theilen dieses Fluorürs wurden 91,08 Proc. Quecksilber und 8,33 Proc. Fluor gefunden, — Zahlen also, die der Formel Hg_2Fl fast genau entsprechen.

2) Diese Annal. Bd. 99, S. 470.

mation am Boden des Kolbens ein spröder, krystallinisch-strahliger Rückstand bleibt, der Wismuth, Jod und Schwefel enthält.

Bei näherer Untersuchung hat sich gezeigt, dafs dieser Rückstand aus etwas unverändertem Jodwismuth, zum gröfsten Theil aber aus einer Verbindung besteht, deren Zusammensetzung in der Formel $BiJS^2$ ihren einfachsten Ausdruck findet. Diese Verbindung ist in Form kleiner glänzender stahlgrauer Krystallnadeln in die Masse des Jodwismuths eingelagert und kann daraus durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure, worin nur das Jodwismuth sich löst, leicht ausgesondert werden.

Dieselbe Verbindung wird stets und am Leichtesten erhalten, wenn man in schmelzendem bis zum Sieden erhitzten Jodwismuth soviel pulverisirtes Schwefelwismuth aufgelöst, als jenes aufzunehmen vermag. Beim Erkalten erfüllt sich die Masse mit zahlreichen Krystallen der neuen Verbindung, die von dem Jodwismuth, in das sie eingelagert sind, durch verdünnte Salzsäure vollständig befreit werden können. Das Behandeln mit Salzsäure mufs indefs so oft wiederholt und so lange fortgesetzt werden, bis reines Wasser auch bei längerer Berührung mit den Krystallen nicht mehr milchicht getrübt wird.

Endlich kann die Verbindung, wie Hr. Linau gefunden hat, auch durch Sublimation erhalten werden und zwar in schönen glänzenden, bisweilen zolllangen Nadeln. Man verfährt dabei am Besten so, dafs man in einem geräumigen Thontiegel Jod, Schwefel und Schwefelwismuth übereinander schichtet und den Tiegel bei aufgelegtem Deckel längere Zeit einer höheren Temperatur aussetzt. Der Rückstand im Tiegel findet sich dann oberflächlich mit Krystallen der neuen Verbindung bekleidet.

Die Analyse dieser Verbindung wurde nach bekannten Methoden ausgeführt. Behufs der Bestimmung des Wismuths und des Schwefels wurde die Substanz mit Salpeter und Soda geschmolzen, das Wismuth als Oxyd, der Schwefel als schwefelsaure Baryterde gewogen. Für den Zweck der

Jodbestimmung wurde die freigeriebene Substanz anhaltend mit mäfsig concentrirter Kalilösung digerirt und aus der angesäuerten Lösung des Jod als Jodsilber gefällt. Die Resultate waren folgende:

1) 0,914 Grm. gaben 0,580 Grm. schwefelsaure Baryterde und 0,580 Grm. Wismuthoxyd.

2) 1,138 Grm. gaben 0,724 Grm. Jodsilber.

Diese Data führen zu der Formel $BiJS_2$.

		Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.
Bi	= 208	56,6 Proc.	56,9	—
J	= 127	34,7 »	—	34,36
S_2	= 32	8,7 »	8,7	—
	367	100,0.		

Diese Verbindung kann hiernach aufgefafst werden als *Wismuthjodosulfuret* ($BiJS_2$); d. h. als Schwefelwismuth, in dem $\frac{1}{3}$ des Schwefels durch Jod vertreten ist; sie läfst sich aber auch betrachten als aus 1 Aequiv. Jodwismuth und 2 Aequiv. Schwefelwismuth zusammengesetzt $= BiJ_3, 2BiS_3$. Das chemische Verhalten derselben spricht mehr für die erste als für die letztere Formel.

Aeufserlich hat das Wismuthjodosulfuret viel Aehnlichkeit mit dem Wismuthglanz und scheint, soweit sich bei der mikroskopischen Betrachtung erkennen läfst, mit diesem dieselbe Gestalt zu haben. Die Krystalle sind stahlgrau und zeigen lebhaften Metallglanz.

Weder von kaltem noch von siedendem Wasser wird diese Verbindung angegriffen. Auch verdünnte Mineralsäuren sind ohne Wirkung. Concentrirte siedende Salzsäure dagegen bewirkt unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung vollständige Zersetzung; ebenso concentrirte Salpetersäure unter Ausscheidung von Jod und Schwefel. Durch erwärmte Kalilösung wird der Verbindung das Jod vollständig entzogen; im Rückstande bleibt ein Wismuthoxysulfuret. Aehnlich aber weit träger wirkt Aetzammoniakflüssigkeit. Auch durch Kochen mit Wasser und Zinkoxyd wird dem Wismuthjodosulfuret allmählich Jod entzogen, das als Jod-

zink in Lösung tritt; doch findet diese Zersetzung nur sehr langsam und unvollständig statt.

Beim Erhitzen unter Luftabschlufs schmilzt die Verbindung und verliert Jodwismuth; ein Theil des Jods bleibt indefs beim Rückstande und kann auch durch anhaltendes Erhitzen desselben nicht ausgetrieben werden.

Unter ganz ähnlichen Verhältnissen wie bei der Darstellung des Jodwismuths das Wismuthjodosulfuret, wird bei der Darstellung des Jodantimons (aus Jod und Schwefelantimon) die entsprechende Antimon-Verbindung, *das Antimonjodosulfuret* erhalten. Weit leichter indefs läfst sich diese Substanz darstellen durch Auflösen von pulverisirtem Schwefelantimon in schmelzendem Jodantimon und Behandeln der langsam erstarrten Masse mit verdünnter Salzsäure. Darin löst sich nur der Ueberschufs des Jodantimons auf und das Antimonjodosulfuret, das in jenes eingelagert war, bleibt im reinen Zustande übrig.

Behufs der Analyse wurde die Verbindung durch kochende Sodalösung zersetzt, darauf Essigsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas übersättigt, das Schwefelantimon abfiltrirt und aus dem von Schwefelwasserstoff befreiten Filtrate das Jod durch Silberlösung gefällt. In dem Schwefelantimon wurde der Gehalt an Antimon bestimmt. Eine andere Menge der Substanz wurde mit Salzsäure und chlorsaurem Kali bis zur völligen Lösung behandelt und aus der mit Weinsteinsäure versetzten, stark verdünnten Flüssigkeit die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt.

Die erhaltene Resultate waren folgende:

1) 1,003 Grm. gaben 0,856 Grm. BaO, SO_3 und 0,438 Grm. Antimon.

2) 1,890 Grm. gaben 1,568 Grm. Jodsilber.

Diesen Werthen entspricht die Formel $Sb J S_2$:

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Sb = 120,3	43,07 Proc.	43,67	—
J = 127	45,48 »	—	44,81
S_2 = 32	11,45 »	11,76	—
279,3	100,00.		

Die Krystalle des Antimonjodosulfurets zeigen, wenn sie unverletzt sind, lebhaften Metallglanz, sind von dunkelrothbrauner Farbe, unter dem Mikroskop mit rubinrother Farbe durchscheinend und geben ein dunkelkirschrothes Pulver. Sie haben äufserlich eine unverkennbare Aehnlichkeit mit dem Rothspiefsglanzerz, zu dem sie auch durch ihre Zusammensetzung in eine sehr nahe Beziehung gestellt sind. Sie können nämlich als solches betrachtet werden, in dem der Sauerstoff durch eine aequivalente Menge von Jod vertreten ist. Der einfachste formularische Ausdruck für ihre Zusammensetzung ist, wie gesagt, $SbJS_2$; doch lassen sie sich auch betrachten als eine Verbindung von 1 Aequiv. Jodantimon mit 2 Aequiv. Schwefelantimon = SbJ_3, $2SbS_3$.

Gegen Wasser und Säuren verhält sich das Antimonjodosulfuret ähnlich wie die entsprechende Wismuthverbindung. Aetzende und kohlensaure Alkalien dagegen entziehen der Verbindung nicht nur das Jod, sondern es tritt auch ein Theil des Schwefels und des Antimons (als Schwefelsalz) in Lösung, beim Erkalten zum Theil als Kermes sich ausscheidend.

Wird feingepulvertes Antimonjodosulfuret mit einem Ueberschufs von Zinkoxyd und Wasser gekocht, so wird ihm allmählich der ganze Jodgehalt entzogen. Im Rückstande befindet sich neben dem überschüssigen Zinkoxyd eine Substanz, die annähernd nach der Formel $SbOS_2$, also dem Rothspiefsglanzerz entsprechend zusammengesetzt ist. Dieselbe bleibt bei der Behandlung jenes Rückstandes, mit stark verdünnter Salzsäure, worin das Zinkoxyd sich löst, als ein rothbraunes Pulver zurück, dem indefs bei längerer Berührung mit schwacher Salzsäure leicht etwas Antimon als Oxyd entzogen wird.

Die Methode, nach der die hier beschriebenen Verbindungen erhalten wurden, bietet defshalb einiges Interesse, weil sie zeigt, dafs die schmelzenden Chlor-, Brom- und Jodmetalle vortreffliche Lösungsmittel für die entsprechenden Schwefelverbindungen sind. Diese letzteren scheiden sich aus solchen Lösungen entweder unverändert und dann bisweilen sehr schön krystallisirt [z. B. das Einfach-Schwefelzinn [1])] wieder ab oder sie bilden, und diefs ist der häufigere Fall, krystallisirte Verbindungen nach Art der oben beschriebenen. So krystallisirt, wie ich früher [2]) gezeigt habe, aus einer Auflösung von Zinnober in schmelzendem Quecksilberchlorid die Verbindung $Hg_3\,Cl\,S_2$, aus einer Auflösung von Schwefelwismuth in schmelzendem Chlorwismuth die Verbindung $Bi\,Cl\,S_2$ u. s. w.

Berichtigung.

In No. I dieser Mittheilungen (Aprilheft) ist über die Einwirkung von Stibäthyl auf Senföl eine Angabe gemacht worden, die einer Berichtigung bedarf.

Hr. Schellbach hatte sich nämlich bei seinen ersten Versuchen, bei denen die früher erwähnte krystallisirte Substanz erhalten wurde, eines Stibäthyls bedient, das, wie sich erst später herausstellte, Jodäthyl enthielt. Da dieses Stibäthyl nicht in meinem Laboratorium dargestellt und da mir der Gehalt desselben an Jodäthyl unbekannt war, so konnte ich in den damit erhaltenen Krystallen unmöglich Jod voraussetzen; dagegen war ich um so geneigter, dieselben für das früher bezeichnete complicirte Diamin (für dessen Bildung ohnehin vielfache Analogien sprachen) zu halten, als bei der Prüfung derselben wenn auch nicht starke, so doch deutliche Reactionen auf Stickstoff und Schwefel erhalten wurden. Es verdient Berücksichtigung, dafs bei dieser ersten Prüfung nur über sehr kleine Mengen der betreffenden Substanz verfügt werden konnte.

Als Hr. Schellbach bei späteren Versuchen (die übri-

1) Diese Ann. Bd. 95, S. 169.

2) Diese Ann. Bd. 95, S. 167 u. Bd. 93, S. 464.

gens nicht in meinem Laboratorium angestellt wurden) ein jodfreies Stibäthyl auf Senföl einwirken liefs, erhielt er, selbst nach längerem Erwärmen des Gemisches in zugeschmolzenen Röhren, keine Krystalle; solche bildeten sich erst, als dem Gemisch von Stibäthyl und Senföl Jodäthyl hinzugefügt wurde. Es war damit angedeutet, dafs für die Bildung jener Krystalle die Gegenwart von Jodäthyl wesentliche Bedingung sey und dafs Jod einen Bestandtheil derselben ausmache. Hr. Schellbach hat nun in der That gefunden, dafs diese Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist oder Wasser von den Bestandtheilen des Senföls frei erhalten werden und dafs sie die Zusammensetzung des Stibäthyliumjodürs besitzen. Der Umstand, dafs dieser Verbindung etwas Senföl hartnäckig anhaftet, macht es erklärlich, dafs in dem früher erhaltenen Präparate, das nur einmal aus Weingeist umkrystallisirt war, Stickstoff und Schwefel nachgewiesen werden konnten.

Berlin, den 29. Mai 1860. R. Schneider.

VIII. *Ueber ein einfaches Verfahren, mit Anwendung von Eisensalzen unmittelbar kräftige, positive Photographien zu erzeugen; von F. Zöllner.*

In neuerer Zeit hat Hr. Niepce de Saint-Victor ein Verfahren bekannt gemacht [1]), durch welches man mit Anwendung des salpetersauren Uranoxydes Lichtbilder erhalten kann, die durch Behandlung mit salpetersaurem Silberoxyd zum Vorschein kommen. Man tränkt zu diesem Zwecke ein Blatt Papier mit einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyd, bedeckt dasselbe, nachdem es getrocknet ist, mit dem zu copirenden negativen Bilde und setzt es ungefähr eine Viertelstunde dem directen Sonnenlichte aus. Legt man alsdann das exponirte Papier in eine Lösung von salpeter-

1) *Comptes rend. T. XLVI, p.* 452. 489.

saurem Silberoxyd, so erscheint ein positives Bild in braunrother Farbe, das sich durch Schärfe und Deutlichkeit auszeichnet. Einige Zeit später theilte Hr. Magnus in der Gesammtsitzung der Berliner Academie am 29. April 1858 einige Verbesserungen mit, welche Hr. O. Hagen in dem so eben mitgetheilten Verfahren gefunden hat. Diese Verbesserungen bestehen in Folgendem:

1) Es mufs ungeleimtes Papier angewandt werden oder das geleimte durch Kochen mit Wasser vom Leim befreit werden.
2) Das angewandte Uransalz darf keine freie Salpetersäure enthalten und nicht durch die Beimengungen des käuflichen Uransalzes wie Kupfer und Arsenik verunreinigt seyn.
3) Die wässerige Silbersalzlösung erhält einen Zusatz von Alkohol oder Aether.

Mit Beobachtung dieser Vorschriften ist es Hrn. Hagen gelungen, Bilder in grauschwarzem Tone zu erhalten, welche 30 höchstens 60 Sekunden, auf Löschpapier sogar nur 15 Sekunden Expositionszeit erfordern.

Auf die angeführten Punkte Bezug nehmend giebt Hr. Hagen eine Theorie des hierbei stattfindenden chemischen Processes und bringt denselben mit der Eigenthümlichkeit der alkoholigen Lösungen des salpetersauren Uranoxydes in Verbindung, welche dem Sonnenlichte exponirt, sich zu Oxydul reduciren. Zur genaueren Feststellung dieser theoretischen Ansicht unternahm ich eine hierauf bezügliche Untersuchung, durch welche ich zu Resultaten geführt worden bin, welche abgesehen von ihrem wissenschaftlichen Interesse, wie ich glaube auch für die practische Photographie und ihre allgemeinere Verbreitung nicht ohne Bedeutung sind.

Es kam mir zunächst darauf an, den im Lichte stattfindenden Reductionsprocefs des salpetersauren Uranoxydes sichtbar zu machen und zu diesem Zwecke den frei werdenden Sauerstoff an einen Körper zu binden, durch dessen Oxydation eine deutlich hervortretende Färbung an denjenigen Stellen des Papieres entsteht, an welchen das Licht

seine reducirende Wirkung geltend macht. Ein solcher Körper bot sich mir in dem Jodkaliumstärkekleister dar; ich legte daher das mit salpetersaurem Uranoxyd getränkte und dann getrocknete Papier auf eine verdünnte Stärkekleisterlösung, in welcher geringe Mengen von Jodkalium aufgelöst waren und setzte das so präparirte Papier getrocknet dem directen Sonnenlichte aus. Schon nach Verlauf von wenigen Sekunden fing das Papier an sich merklich zu bläuen und nach 10 Minuten hatte dasselbe eine tief blaugraue, etwas ins Violette spielende Farbe angenommen, so dafs ich schon bei der ersten Wiederholung dieses Versuches, wobei das Papier mit einer undurchsichtigen Schrift auf transparentem Papier bedeckt war, die getreuen und scharfen Züge dieser Schrift in weifser Farbe auf blauem Grunde erhielt. Die Empfindlichkeit wurde, wie es schien, noch etwas erhöht, wenn man die salpetersaure Uranoxyd-Lösung mit reinem Stärkekleister versetzte. Zur Fixirung des Bildes ist es nur erforderlich dasselbe gehörig mit destillirtem Wasser abzuspülen, wobei die Farbe noch weit deutlicher hervortritt und zugleich einen mehr blauen Ton annimmt.

Wenn nun aus dem hier beschriebenen Versuch hervorgeht, dafs durch die Einwirkung des Lichtes auf das erwähnte Uranpapier in der That eine Sauerstoffentwickelung stattfindet und somit die von Hrn. Hagen aufgestellte Ansicht bestätigt wird, so müssen nun auch alle die oben angeführten Umstände, welche die Empfindlichkeit des Papiers bei dem Niepce'schen Verfahren vermehren, bei der Behandlung des Uranpapiers mit Jodkaliumstärkekleister vermindern, da es hier gerade darauf ankommt, allen disponiblen Sauerstoff ungetheilt auf die Zersetzung des Jodkaliums zu verwenden. In der That gelangen mir auch die Bilder auf Löschpapier nur äufserst unvollkommen und erwies sich die Gegenwart geringer Mengen von freier Säure ohne merklichen Einflufs auf die Empfindlichkeit des Papieres.

In der Absicht, meine Untersuchungen in derselben Weise

an Eisensalzen fortzusetzen, deren Zerlegbarkeit durch Licht schon anderweitig bekannt war [1]), behandelte ich ein mit Eisenchlorid präparirtes Papier mit Jodkaliumlösung und beobachtete an allen mit dieser Lösung in Berührung gewesenen Stellen durch Ausscheidung von Jod eine tief schwarzblaue Färbung des Papiers. Wurde hingegen das mit Eisenchlorid überzogene Papier hinreichend lange dem Lichte ausgesetzt, so verlor es die Eigenschaft, sich in Berührung mit Jodkaliumlösung zu schwärzen. Ganz dasselbe Verhalten zeigte ein mit Eisenrhodanid präparirtes Papier und es war somit hierdurch die Möglichkeit gegeben, mit Anwendung gewisser Eisensalze und Jodkaliumlösung *unmittelbar positive* Photographien zu erzeugen.

Von der soeben angegebenen Reaction machten alle von mir untersuchten Verbindungen des Eisenoxydes mit organischen Säuren eine Ausnahme. Vermischt man aber eine gewisse Menge einer Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd mit Eisenchloridlösung, so erhält man ein Gemenge, dessen Empfindlichkeit um sehr viel gröfser ist, als Eisenchlorid allein. Während ein mit letzterem getränktes Papier sich in der Sonne erst in 15 bis 20 Minuten entfärbt, thut diefs ein mit der erwähnten Mischung präparirtes Papier schon in 2 Minuten. Diese Eigenschaft, die Empfindlichkeit der Eisenchloridlösung so bedeutend zu steigern, kommt jedoch von den von mir untersuchten organischen Eisenverbindungen dem oxalsauren Eisenoxyd allein zu.

Es sey mir nun gestattet, im Folgenden kurz das Verfahren mitzutheilen, wie sich dasselbe nach vielen Versuchen zur Herstellung photographischer Copien nach den oben angedeuteten Principien als das beste und einfachste bewährt hat.

Man bereitet ein Gemisch aus 1 Vol. concentrirter Eisenchloridlösung, 6 Vol. mit einer concentrirten Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd [2]) und 14 Vol. destillirten Wassers. Auf

1) Gmelin, Handbuch der Chemie 1843, S. 164. *Draper, Phil. Mag. Sept.* 1857.

2) Das oxalsaure Eisenoxyd wurde dargestellt, indem man das aus einer

diesem Gemisch läfst man an einem dunklen Orte ein mit Stärke geleimtes Papier [1]) 30 bis 60 Sekunden schwimmen und hängt dasselbe zum Trocknen auf. Das vollkommen getrocknete Papier, welches eine schwach gelbe Farbe hat, wird nun mit dem zu copirenden Gegenstande auf der präparirten Seite bedeckt und unter einem photographischen Copirrahmen dem Lichte ausgesetzt. In weniger als 3 Minuten findet im Sonnenlichte eine vollkommene Entfärbung aller nicht bedeckten Stellen statt und die Copie ist vollendet. Um die nicht vom Lichte getroffenen Stellen sogleich kräftig hervortreten zu lassen, bestreicht man das Papier mit einer Lösung von Jodkalium in Albumin (2 bis 3 Grm. Jodkalium auf das Weifse von 3 Eiern), spült alsdann das ganze Bild auf beiden Seiten gehörig mit gewöhnlichem Wasser ab und trocknet dasselbe zwischen Löschpapier. Die Anwendung des Albumins zur Lösung des Jodkaliums ist sehr wesentlich, indem an allen dunklen Stellen des Bildes durch Ausscheidung von Jod das Eiweifs wahrscheinlich in seine unlösliche Modification übergeführt und hierdurch das Verwaschen der Conturen beim Behandeln mit Wasser vermieden wird. Daher der Glanz an allen dunklen Stellen. Beim Abwaschen der Bilder beobachtet man eine Veränderung des Farbentones von Braunschwarz in Blauschwarz.

Zur Anwendung dieses Papieres in der Camera obscura habe ich mich bis jetzt vergeblich bemüht, die Empfindlichkeit desselben zu steigern. Indessen ist es mir gelungen auf Papier, welches mit einer concentrirten Lösung von zweifach chromsauren Kali getränkt worden ist [2]), in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit negative Bilder in der Camera obscura zu erzeugen, die jedoch bis jetzt zu wenig intensiv

Eisenchloridlösung mit Ammoniak gefällte und gehörig ausgewaschene Eisenoxydhydrat an einem dunklen Orte in einer concentrirten Lösung von Oxalsäure auflöste. Durch etwas freie Säure wird die Empfindlichkeit erhöht.

1) Am besten das im Handel unter dem Namen »negatives photographisches Papier« vorkommende mit dem Wasserzeichen: De Canson Frères.

2) *Cosmos Vol. VIII, p.* 7 — 11. *Bull. de la soc. d'enc. Oct.* 1857, *p.* 598.

sind, um hiervon positive Copien anzufertigen. Sichtbar werden diese Bilder ebenfalls durch Jodkaliumlösung gemacht, zu der eine Spur von verdünnter Schwefelsäure gesetzt ist. Die Empfindlichkeit dieses, mit zweifach chromsaurem Kali präparirten Papiers ist übrigens so aufserordentlich grofs, dafs ein theilweis bedeckter Streifen desselben bei 2 Zoll Entfernung von der Flamme einer Argand'schen Lampe schon nach 2 Minuten eine deutliche Einwirkung des Lichtes an den nicht bedeckt gewesenen Stellen zeigt.

Abgesehen von der grofsen Einfachheit und Wohlfeilheit des beschriebenen Verfahrens verdienen noch folgende Umstände hervorgehoben zu werden.

1) Soweit bis jetzt die Erfahrung reicht, kann das präparirte Papier bequem 8 bis 14 Tage vor dem Gebrauche präparirt und im Dunkeln aufbewahrt werden, ohne irgend wie seine Brauchbarkeit zu verlieren. In Betreff der Eisenlösung bemerke ich, dafs eine vor 3 Monaten bereitete Mischung, die an einem dunklen Orte aufbewahrt wurde, noch vollkommen brauchbar ist [1]).

2) Das Sichtbarmachen des Bildes kann bis 12 Stunden nach der Exposition verschoben werden, ohne dadurch die Deutlichkeit des Bildes zu beeinträchtigen. Bei einer längeren Zwischenzeit findet allmählich wieder eine Oxydation der im Lichte desoxydirten Stellen statt.

3) Die über die Dauerhaftigkeit dieser Photographien angestellten Versuche sind bis jetzt durchaus zu Gunsten des mitgetheilten Verfahrens ausgefallen. Ich exponirte einige derselben ununterbrochen mehrere Wochen lang dem Tages- und Sonnenlichte und bemerkte nach fünfstündiger Bestrahlung durch directes Sonnenlicht nur eine Aenderung des Farbentones von Blauschwarz in Braunschwarz, ohne dafs die Bilder hierdurch merklich an Intensität verloren hatten. Endgültig kann über diesen Punkt natürlich nur erst die Zeit entscheiden.

Die zahlreichen Copien von getrockneten Pflanzen, Kupferstichen und einigen Handschriften, welche ich nach der hier mitgetheilten Methode angefertigt habe, zeichnen sich alle durch Schärfe und intensive Färbung aus.

1) Vergl. *Draper*, *Phil. Mag. Sept.* 1857.

Die ziemlich umfangreiche Litteratur über Photographien ohne Anwendung von Silbersalzen ist von mir bis zu Ende des vorigen Jahres berücksichtigt worden. Abgesehen von einigen Bemerkungen des Hrn. Niepce de Saint-Victor, über die Reaction einer concentrirten Jodkaliumlösung auf dem Sonnenlichte ausgesetztes Papier [1]), ist hier nur eine Arbeit von Hrn. Roussieu bemerkenswerth [2]), welche in gewisser Beziehung dem oben angegebenen Verfahren ähnlich ist. Das Verfahren des Hrn. Roussieu besteht in Folgendem.

Tränkt man ein Stück Papier mit Bleizuckerlösung und bringt dasselbe getrocknet in Jodkaliumlösung, so schlägt sich auf seiner Oberfläche gelbes Jodblei nieder. Diefs hat die Eigenschaft in Gegenwart von Stärke durch das Licht sehr schnell eine olivengrüne Färbung anzunehmen, welche nach Hrn. Roussieu aus dem Violett der Jodstärke und dem Gelb des unverändert gebliebenen Jodbleis entsteht. Der Verfasser benutzte dieses Verhalten des Jodbleis, indem er Papier mit einem Gemisch aus Jodblei mit Stärkekleister überzog, zu photographischen Abdrücken von Spitzen, Federn, Blättern etc. Wie man sieht, können durch dieses Verfahren nur negative Bilder erhalten werden und da dieselben sowohl nach der ausdrücklichen Bemerkung des Hrn. Roussieu als auch nach meinen hierüber angestellten Versuchen nur sehr wenig intensiv sind, so mufs man auf die Herstellung von positiven Abdrücken bei diesem Verfahren verzichten.

Schönweide, im März 1860.

Nachtrag.

Die oben angedeuteten Versuche über die Dauerhaftigkeit der beschriebenen Photographien sind in den Wintermonaten, also in einer für diesen Zweck sehr ungünstigen Jahreszeit angestellt worden. Bei Wiederholung derselben in den letzten Wochen des Mai hat sich gezeigt, dafs dergleichen photographische Abdrücke unter einem Copirrahmen andauernd den directen, möglichst senkrecht auffallenden Sonnenstrahlen ausgesetzt, nicht nur, wie oben bemerkt, ihre Farbe verändern, sondern hierbei auch an Intensität verlieren. Diese Veränderung ist jedoch, wie es

1) *Comptes rendus Nov.* 1858, *No.* 22.
2) *Ann. de chim. T. XLVII, p.* 154 — 163.

scheint, weniger der Einwirkung des Lichtes als vielmehr der durch die Insolation unter einem Copirrahmen erzeugten, sehr bedeutenden Temperaturerhöhung zuzuschreiben, indem solche photographischen Abdrücke einfach im Sonnenschein aufgehängt eine weit geringere Veränderlichkeit zeigten. Werden aber dergleichen Abdrücke bis zum Versengen des Papiers erhitzt, so verschwindet kurz vor dem Eintritt der Zerstörung des Papiers die darauf befindliche Copie. Dasselbe findet bei Behandlung der Copie'n mit Alkalien statt. — Obgleich also die Umstände, unter denen die beschriebenen Photographie'n vernichtet werden, im Allgemeinen nur abnormer Natur sind, so ist es dessenungeachtet für die Haltbarkeit derselben von höchstem Interesse, dafs es Payen [1]) durch eine einfache Behandlung der Stärke mit Kupferoxyd-Ammoniak gelungen ist, die Farbe der Jodstärke gegen die Einwirkungen des Lichtes und der Wärme zu schützen.

Im Uebrigen ist zu bemerken, dafs sowohl in der Haltbarkeit gegen die angeführten Agentien als auch in dem Ausfall des Farbentones sich bei den einzelnen Copien nicht unbedeutende Variationen zeigen, ohne dafs es mir bis jetzt gelungen wäre, die Bedingungen, unter denen diese Erscheinungen am vortheilhaftesten auftreten, mit der wünschenswerthen Präcision festzustellen. Indessen hat die allmähliche Vervollkommnung der gesammten Photographie bis zu ihrer heutigen, hohen Ausbildung gelehrt, dafs dergleichen Bedingungen, bei dem vollkommnen Mangel an eigentlich theoretischer Basis über die hierbei stattfindenden, molecularen Vorgänge, lediglich durch eine möglichst vielfache und allseitige Wiederholung der Proceduren auf rein empirischem Wege ermittelt werden können, und daher zunächst auch nur auf diesem Wege eine Verbesserung des mitgetheilten Verfahrens zu erwarten steht.

Schönweide, im Mai 1860.

1) *Comptes rendus T.* 48, (1859) *p.* 73.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstrafse 18.

1860. ANNALEN No. 6.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CX.

I. *Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen; von G. Kirchhoff und R. Bunsen.*

Es ist bekannt, dafs manche Substanzen die Eigenschaft haben, wenn sie in eine Flamme gebracht werden, in dem Spectrum derselben gewisse helle Linien hervortreten zu lassen. Man kann auf diese Linien eine Methode der qualitativen Analyse gründen, welche das Gebiet der chemischen Reactionen erheblich erweitert und zur Lösung bisher unzugänglicher Probleme führt. Wir beschränken uns hier zunächst nur darauf, diese Methode für die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden zu entwickeln und ihren Werth an einer Reihe von Beispielen zu erläutern.

Die erwähnten Linien zeigen sich um so deutlicher, je höher die Temperatur und je geringer die eigene Leuchtkraft der Flamme ist. Die von Einem von uns angegebene Gaslampe[1]) liefert eine Flamme von sehr hoher Temperatur und sehr kleiner Leuchtkraft; dieselbe ist daher vorzugsweise geeignet zu Versuchen über die jenen Substanzen eigenthümlichen hellen Linien.

Auf Taf. V sind die Spectren dargestellt, welche die genannte Flamme giebt, wenn die so rein als möglich dargestellten Chlorverbindungen von Kalium, Natrium, Lithium, Strontium, Calcium, Baryum in ihr verflüchtigt werden. Das Sonnenspectrum ist, um die Orientirung zu erleichtern, beigefügt.

Die zu den Versuchen benutzte Kaliumverbindung wurde durch Glühen von chlorsaurem Kali, welches zuvor sechs bis achtmal umkrystallisirt war, dargestellt.

1) Diese Annal. Bd. 100, S. 85.

Das Chlornatrium setzten wir aus reinem kohlensaurem Natron und Salzsäure zusammen, und reinigten dasselbe gleichfalls durch öfters wiederholtes Umkrystallisiren.

Das Lithionsalz war durch vierzehnmalige Fällung mit kohlensaurem Ammoniak gereinigt.

Zur Darstellung der Calciumverbindung diente ein möglichst reiner, in Salzsäure gelöster Marmor. Aus der Lösung desselben wurde durch fractionirte Fällung mit kohlensaurem Ammoniak kohlensaurer Kalk in zwei Portionen niedergeschlagen, von welchen nur die zuletzt niederfallende in salpetersauren Kalk verwandelt wurde. Das so erhaltene Kalksalz lösten wir zu wiederholten Malen in absolutem Alkohol auf und verwandelten es endlich nach Verflüchtigung des Alkohols und Fällung mit kohlensaurem Ammoniak durch Salzsäure in die Chlorverbindung.

Um das Chlorbaryum rein zu erhalten, extrahirten wir die käufliche Verbindung zu wiederholten Malen durch Zusammenreiben und Kochen mit nicht ganz absolutem Alkohol. Der so extrahirte, von Alkohol befreite, in Wasser gelöste Rückstand ward fractionirt in zwei Portionen gefällt, nur die zweite in Salzsäure gelöst und das erhaltene Chlorbaryum noch weiter durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Um das Chlorstrontium möglichst rein zu gewinnen, wurde die käufliche Verbindung wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, fractionirt in zwei Portionen mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, die zweite Fällung in Salpetersäure gelöst und das salpetersaure Salz durch Zusammenreiben und Auskochen mit Alkohol von den letzten Spuren Kalk befreit. Aus dem so gereinigten Producte wurde endlich durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak und Auflösen des Niederschlags in Salzsäure das Chlorstrontium erhalten. Alle diese Reinigungen geschahen, soweit es ausführbar war, in Platingefäfsen.

In Fig. 1 Taf. VI ist der Apparat abgebildet, dessen wir uns meistens zur Beobachtung der Spectren bedient haben. *A* ist ein innen geschwärzter Kasten, dessen Boden die

Gestalt eines Trapez hat und der auf drei Füfsen ruht; die beiden schiefen Seitenwände desselben, die einen Winkel von etwa 58° mit einander bilden, tragen die beiden kleinen Fernröhre *B* und *C*. Die Ocularlinsen des ersteren sind entfernt und ersetzt durch eine Platte, in der ein aus zwei Messingschneiden gebildeter Spalt sich befindet, der in den Brennpunkt der Objectivlinse gestellt ist. Vor dem Spalt steht die Lampe *D* so, dafs der Saum ihrer Flamme von der Axe des Rohres *B* getroffen wird. Etwas unterhalb der Stelle, wo die Axe den Saum trifft, läuft in denselben das zu einem kleinen Oehr gebogene Ende eines sehr feinen Platindrahtes, der von dem Träger *E* gehalten wird; diesem Oehr ist eine Perle der zu untersuchenden, vorher entwässerten Chlorverbindung angeschmolzen. Zwischen den Objectiven der Fernröhre *B* und *C* steht ein Hohlprisma *F* von 60° brechendem Winkel, das mit Schwefelkohlenstoff angefüllt ist. Das Prisma ruht auf einer Messingplatte, die um eine verticale Axe drehbar ist. Diese Axe trägt an ihrem unteren Ende den Spiegel *G* und darüber den Arm *H*, der als Handhabe dient, um das Prisma und den Spiegel zu drehen. Gegen den Spiegel ist ein kleines Fernrohr gerichtet, welches dem hindurchblickenden Auge das Spiegelbild einer in geringer Entfernung aufgestellten horizontalen Skale zeigt. Durch Drehung des Prisma's kann man das ganze Spectrum der Flamme bei dem Verticalfaden des Fernrohrs *C* vorbeiführen und jede Stelle des Spectrums mit diesem Faden zur Deckung bringen. Einer jeden Stelle des Spectrums entspricht eine an der Skale zu machende Ablesung. Ist das Spectrum sehr lichtschwach, so wird der Faden des Fernrohrs *C* beleuchtet mit Hülfe einer Linse, die einen Theil der von einer Lampe ausgehenden Strahlen durch eine kleine Oeffnung wirft, die in der Ocularröhre des Fernrohrs *C* seitlich angebracht ist.

Die Taf. V dargestellten, mit Hülfe der oben erwähnten reinen Chlorverbindungen erzeugten Spectren haben wir mit denjenigen verglichen, welche man erhält, wenn man die Bromide, Iodide, Oxydhydrate, die schwefelsauren und koh-

lensauren Salze der entsprechenden Metalle in folgende Flammen bringt:

in die Flamme des Schwefels,
» » » » Schwefelkohlenstoffs,
» » » » wasserhaltigen Alkohols,
» » nicht leuchtende Flamme des Leuchtgases,
» » Flamme des Kohlenoxydgases,
» » » » Wasserstoffs und
» » Knallgasflamme.

Bei dieser umfassenden und zeitraubenden Untersuchung, deren Einzelnheiten wir übergehen zu dürfen glauben, hat sich herausgestellt, dafs die Verschiedenheit der Verbindungen, in denen die Metalle angewandt wurden, die Mannigfaltigkeit der chemischen Processe in den einzelnen Flammen und der ungeheure Temperaturunterschied dieser letzteren *keinen Einflufs auf die Lage der den einzelnen Metallen entsprechenden Spectrallinien ausübt.*

Wie bedeutend die erwähnten Temperaturunterschiede sind, ergiebt sich aus der folgenden Betrachtung.

Man gelangt zu einer Schätzung der Temperatur einer Flamme mit Hülfe der Gleichung

$$t = \frac{\Sigma g w}{\Sigma p s},$$

in der t die fragliche Temperatur der Flamme, g das Gewicht eines der mit Sauerstoff verbrennenden Stoffe, w die Verbrennungswärme desselben, p das Gewicht und s die specifische Wärme eines der Verbrennungsproducte bedeutet.

Nimmt man die Verbrennungswärme

des Schwefels . . .	zu	2240° C.
» Schwefelkohlenstoffs	»	3400
» Wasserstoffs . .	»	34462
» Grubengases . .	»	13063
» Elayls	»	11640
» Ditetryls	»	11529
» Kohlenoxyds . .	»	2403

an und setzt nach Regnault die specifische Wärme bei constantem Druck

für schweflige Säure	=	0,1553
» Kohlensäure	=	0,2164
» Stickstoff	=	0,2440
» Wasserdampf	=	0,1750,

so findet man hiernach die Temperatur

der Schwefelflamme	1820° C.
» Schwefelkohlenstoffflamme	2195
» Leuchtgasflamme [1]) . . .	2350
» Kohlenoxydflamme [2]) . .	3042
» Wasserstoffflamme in Luft [3])	3259
» Knallgasflamme [4]) . . .	8061

Es zeigte sich, dafs dieselbe Metallverbindung in einer dieser Flammen ein um so intensiveres Spectrum giebt, je höher die Temperatur derselben ist. Von den Verbindungen desselben Metalls liefert in *einer* Flamme diejenige die gröfsere Lichtstärke, der eine gröfsere Flüchtigkeit zukommt.

Um noch einen weiteren Beleg dafür zu erhalten, dafs jedes der mehrfach genannten Metalle immer dieselben hellen Linien in dem Spectrum hervortreten läfst, haben wir die gezeichneten Spectren mit denjenigen verglichen, welche ein elektrischer Funke gewährt, der zwischen Elektroden, die aus jenen Metallen bestehen, überspringt.

Kleine Stücke von Kalium, Natrium, Lithium, Strontium und Calcium wurden an feine Platindrähte gebunden und in Glasröhren paarweise so eingeschmolzen, dafs sie durch einen Zwischenraum von 1 bis 2^{mm} von einander getrennt waren und die Drähte die Glaswand durchdrangen. Jede dieser Röhren wurde vor dem Spalt des Spectralinstrumentes aufgestellt: mit Hülfe eines Ruhmkorff'schen Inductionsapparates liefsen wir zwischen den genannten Metallstücken elektrische Funken überspringen und verglichen das Spectrum derselben mit dem Spectrum einer Gasflamme, in welche die Chlorverbindung des entsprechenden Metalls gebracht

1) Liebig's Ann., Bd. CXI, S 258.
2) Gasometrische Methode von R. Bunsen, S. 254.
3) Ebendaselbst.
4) Ebendaselbst.

war. Die Flamme befand sich hinter der Glasröhre. Indem der Ruhmkorff'sche Apparat abwechselnd in und aufser Thätigkeit gesetzt wurde, war es leicht, ohne Messung sich mit Schärfe davon zu überzeugen, dafs in dem glänzenden Spectrum des Funkens die hellen Linien des Flammenspectrums unverrückt vorhanden waren. Aufser diesen traten in dem Funkenspectrum noch andere helle Linien auf, von denen ein Theil der Anwesenheit von fremden Metallen in den Elektroden, ein anderer dem Stickstoff, der die Röhren erfüllte, nachdem der Sauerstoff einen Theil der Elektroden oxydirt hatte, zugeschrieben werden mufs [1]).

Es erscheint hiernach unzweifelhaft, dafs die hellen Linien der gezeichneten Spectren als sichere Kennzeichen der Anwesenheit der betreffenden Metalle betrachtet werden dürfen. Sie können als Reactionsmittel dienen, durch welche diese Stoffe schärfer, schneller und in geringeren Mengen sich nachweisen lassen, als durch irgend ein anderes analytisches Hülfsmittel.

Die abgebildeten Spectren beziehen sich auf den Fall, dafs der Spalt so weit ist, dafs von den dunkeln Linien des Sonnenspectrums nur die deutlichsten wahrnehmbar sind, dafs die Vergröfserung des Beobachtungs-Fernrohres eine geringe (etwa viermalige) und die Lichtstärke eine mäfsige ist. Diese Bedingungen scheinen uns die vortheilhaftesten, wenn es sich darum handelt, eine chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen auszuführen. Der Anblick der Spectren kann unter anderen Bedingungen ein wesentlich anderer sein. Wird die Reinheit des Spectrums vermehrt, so zerfallen viele von den als einfach gezeichneten Linien in meh-

1) Als wir bei einem Versuche mit Strontiumelektroden ein mit Wasserstoff statt mit Stickstoff gefülltes Röhrchen anwandten, verwandelte sich der Funkenstrom sehr bald in einen Lichtbogen, während die Wände des Röhrchens sich mit einem grauen Beschlage bedeckten. Beim Oeffnen des Röhrchens unter Steinöl zeigte es sich, dafs das Wasserstoffgas verschwunden und ein luftleerer Raum entstanden war. Das Gas scheint daher bei den ungeheuren Temperaturen des elektrischen Funkens das Strontiumoxyd, welches nicht völlig von der Oberfläche des Metalls entfernt worden war, reducirt zu haben.

rere, die Natriumlinie z. B. in zwei; wird die Lichtstärke vermehrt, so zeigen sich in mehreren der gezeichneten Spectren neue Linien, und die Verhältnisse der Helligkeiten der alten werden andere. Im Allgemeinen wächst bei Vermehrung der Lichtstärke die Helligkeit einer dunkleren Linie schneller als die einer helleren, doch so, dafs jene nicht diese überholt. Ein deutliches Beispiel hierfür bieten die beiden Lithiumlinien. Nur eine Ausnahme haben wir von dieser Regel beobachtet, und zwar bei der Linie *Ba* η, welche bei geringer Lichtstärke gar nicht wahrnehmbar ist, während *Ba* γ sehr deutlich erscheint und bei grofser Lichtstärke sehr viel heller als diese ist. Diese Thatsache scheint uns von Wichtigkeit und wir werden dieselbe einer weiteren Untersuchung unterwerfen.

Es sollen jetzt die Eigenthümlichkeiten der einzelnen Spectren, deren Kenntnifs in praktischer Hinsicht von Wichtigkeit ist, näher besprochen, und die Vortheile, welche die auf sie gegründete chemisch-analytische Methode bietet, hervorgehoben werden.

Natrium.

Von allen Spectralreactionen ist die des Natriums am empfindlichsten. Die gelbe Linie *Na* α, die einzige, welche das Natriumspectrum aufzuweisen hat, fällt mit der Fraunhofer'schen Linie *D* zusammen und zeichnet sich durch ihre besonders scharfe Begrenzung und ihre aufserordentliche Helligkeit aus. Ist die Flammentemperatur sehr hoch und die Menge der angewandten Substanz sehr grofs, so zeigen sich in den nächsten Umgebungen der Linie Spuren eines continuirlichen Spectrums. Schon an sich sehr schwache, in ihre Nähe fallende Linien anderer Stoffe erscheinen dann noch mehr geschwächt und werden daher nicht selten erst sichtbar, wenn die Natriumreaction zu erlöschen beginnt.

An der Sauerstoff, Chlor-, Iod und Brom-Verbindung, an dem schwefelsauren und kohlensauren Salze zeigt sich die Reaction am deutlichsten. Allein selbst bei den kiesel-

sauren, borsauren, phosphorsauren und anderen feuerbeständigen Salzen fehlt sie nicht.

Schon Swan[1]) hat auf die Kleinheit der Kochsalzmengen aufmerksam gemacht, welche die Natriumlinie noch deutlich hervorbringen können.

Folgender Versuch zeigt, dafs die Chemie keine einzige Reaction aufzuweisen hat, welche sich auch nur im Entferntesten mit dieser spectralanalytischen Bestimmung des Natriums an Empfindlichkeit vergleichen liefse. Wir verpufften in einer vom Standorte unseres Apparates möglichst entlegenen Ecke des Beobachtungszimmers, welches ungefähr 60 Kubikmeter Luft fafst, 3 Milligramm chlorsaures Natron mit Milchzucker, während die nicht leuchtende Lampe vor dem Spalt beobachtet wurde. Schon nach wenigen Minuten gab die allmählig sich fahlgelblich färbende Flamme eine starke Natriumlinie, welche erst nach 10 Minuten wieder völlig verschwunden war. Aus dem Gewichte des verpufften Natronsalzes und der im Zimmer enthaltenen Luft läfst sich leicht berechnen, dafs in einem Gewichtstheile der letzteren nicht einmal $\frac{1}{20000000}$ Gewichtstheil Natronrauch suspendirt sein konnte. Da sich die Reaction in der Zeit einer Secunde mit aller Bequemlichkeit beobachten läfst, in dieser Zeit aber nach dem Zuflufs und der Zusammensetzung der Flammengase nur ungefähr 50 CC. oder 0,0647 Grm. Luft, welche weniger als $\frac{1}{20000000}$ des Natronsalzes enthalten, in der Flamme zum Glühen gelangen, so ergiebt sich, dafs das Auge noch weniger als $\frac{1}{3000000}$ Milligramm des Natronsalzes mit der gröfsten Deutlichkeit zu erkennen vermag. Bei einer solchen Empfindlichkeit der Reaction wird es begreiflich, dafs nur selten in glühender atmosphärischer Luft eine deutliche Natronreaction fehlt. Die Erde ist auf mehr als zwei Drittel ihrer Oberfläche mit einer Kochsalzlösung bedeckt, welche von den zu Schaumfällen sich überstürzenden Meereswogen unaufhörlich in Wasserstaub verwandelt wird. Die Meerwassertröpfchen, welche

1) Diese Ann. Bd. C. S. 311.

auf diese Art in die Atmosphäre gelangen, verdunsten und hinterlassen kochsalzhaltige Sonnenstäubchen, die zwar einen der Gröfse nach wechselnden, aber wie es scheint nur selten fehlenden Gemengtheil der Atmosphäre ausmachen, und die vielleicht dazu bestimmt sind, den kleinen Organismen die Salze zuzuführen, welche die gröfseren Pflanzen und Thiere dem Boden entnehmen. Dieser durch Spectralanalyse leicht erweisliche Kochsalzgehalt der Luft verdient noch in einer andern Hinsicht Beachtung. Wenn es nämlich, wie man jetzt wohl kaum mehr bezweifeln kann, katalytische Einflüsse sind, welche die miasmatische Verbreitung der Krankheiten vermitteln, so möchte eine antiseptisch wirkende Substanz, wie das Kochsalz, selbst in verschwindend kleiner Menge wohl kaum ohne wesentlichen Einflufs auf solche Vorgänge in der Luft seyn können. Aus täglichen, längere Zeit fortgesetzten Spectralbeobachtungen wird sich leicht erkennen lassen, ob die Intensitätsänderungen der durch die atmosphärischen Natriumverbindungen erzeugten Spectrallinie *Na* α mit dem Erscheinen und mit der Verbreitungsrichtung endemischer Krankheiten in irgend einem Zusammenhange steht.

In der unerhörten Empfindlichkeit dieser Natronreaction ist zugleich der Grund zu suchen, dafs alle der Luft ausgesetzten Gegenstände nach einiger Zeit bei dem Erhitzen in der Flamme die Natriumlinie zeigen, und dafs es nur bei wenigen Verbindungen gelingt, selbst wenn man sie zehn- und mehrmal aus Wasser, das nur mit Platingefäfsen in Berührung kam, umkrystallisirt, die letzte Spur der Linie *Na* α zu beseitigen. Ein haarförmiger Platindraht, den man durch Ausglühen von jeder Spur Natron befreit hat, zeigt die Reaction auf das Deutlichste wieder, wenn man ihn einige Stunden der Luft ausgesetzt hat. Nicht minder zeigt sie der Staub, welcher sich in Zimmern aus der Luft absetzt, so dafs z. B. das Abklopfen eines bestäubten Buches schon genügt, um in einer Entfernung von mehreren Schritten das heftigste Aufblitzen der *Na* α-Linie zu bewirken.

Lithium.

Der glühend leuchtende Dampf der Lithiumverbindungen giebt zwei scharf begrenzte Linien, eine gelbe sehr schwache *Liβ* und eine rothe, glänzende Linie *Liα*. An Sicherheit und Empfindlichkeit übertrifft auch diese Reaction alle in der analytischen Chemie bisher bekannten. Der Natriumreaction steht sie indessen an Empfindlichkeit etwas nach vielleicht nur weil das Auge für gelbe Strahlen empfindlicher ist als für rothe. Durch Verpuffen von 9 Milligr. kohlensaurem Lithium mit einem grofsen Ueberschufs von Milchzucker und chlorsaurem Kali in der ungefähr 60 Cubikmeter fassenden Luft des Zimmers war die Linie schon deutlich sichtbar. Das Auge kann daher auf diese Weise, wie eine der oben angeführten ähnliche Rechnung zeigt, noch weniger als $\frac{9}{1000000}$ eines Milligramms kohlensaures Lithiom mit der gröfsten Schärfe erkennen. 0,05 Grm. desselben Salzes auf die erwähnte Art verpufft, ertheilte der Luft desselben Zimmers die Fähigkeit, länger als eine Stunde andauernd die *Liα*-Linie hervorzubringen.

Die Sauerstoff-, Chlor-, Iod- und Bromverbindung ist am geeignetsten zur Erkennung des Lithiums. Aber auch das kohlensaure, schwefelsaure und selbst das phosphorsaure Salz eignen sich fast eben so gut zu diesem Zwecke. Lithionhaltige Fossilien, wie Triphyllin, Triphan, Petalit, Lepidolith brauchen nur in die Flamme gehalten zu werden, um ohne weiteres die Linie *Liα* im intensivsten Glanze zu geben. Auf diese Weise läfst sich Lithion in manchen Feldspäthen, z. B. in Orthoklas von Baveno unmittelbar nachweisen. Die Linie zeigt sich dann nur einige Augenblicke lang gleich nach dem Einbringen der Probe in die Flamme. So zeigten sich als lithionhaltig die Glimmer von Altenberg und Penig, als frei von Lithium dagegen Glimmer von Miask, Aschaffenburg, Modum, Bengalen, Pensylvanien etc. Wo in natürlich vorkommenden Silicaten nur ein verschwindend kleiner Lithiongehalt auftritt, entzieht sich derselbe der unmittelbaren Beobachtung. Die Prüfung geschieht dann in solchen Fällen am besten auf folgende Weise: man digerirt

und verdampft eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz mit Flufssäure oder Fluorammonium, dampft etwas Schwefelsäure über dem Rückstand ab und zieht die trockne Masse mit absolutem Alkohol aus. Die zur Trockenheit abgedampfte alkoholische Lösung wird dann noch einmal mit Alkohol extrahirt und die so erhaltene Flüssigkeit auf einer möglichst flachen Glasschale verdunstet. Der Anflug, welcher dabei zurückbleibt, läfst sich leicht mittelst eines Radirmessers zusammenschaben und am Platindrähtchen in die Flamme bringen. $\frac{1}{10}$ Milligr. davon reicht gewöhnlich für den Versuch vollkommen aus. Andere Verbindungen, als kieselsaure, in denen man noch die letzten Spuren Lithion entdecken will, werden nur durch Eindampfen mit Schwefelsäure oder auf irgend einem anderen Wege in schwefelsaure Salze verwandelt und dann ebenso behandelt.

Mit Hülfe dieses Verfahrens läfst sich leicht die unerwartete Thatsache aufser Zweifel setzen, dafs das Lithion zu den am allgemeinsten in der Natur verbreiteten Stoffen gehört. Dasselbe liefs sich mit der gröfsten Leichtigkeit schon in 40 Cubikmeter Meerwasser nachweisen, welches unter 39° 14′ westl. Länge und 41° 41′ nördl. Breite im atlantischen Ocean geschöpft war. Asche von Fucoideen (Kelp), welche vom Golfstrom an die Schottischen Küsten getrieben werden, enthielt erhebliche Spuren davon. Sämmtliche Orthoklase und Quarze aus dem Granit des Odenwaldes, die wir geprüft haben, zeigten sich lithionhaltig. Ein sehr reines Trinkwasser aus einer Quelle am granitischen westlichen Abhange des Neckarthales in Schlierbach bei Heidelberg enthielt Lithion, während die im bunten Sandstein entspringende Quelle, welche die Wasserleitung des hiesigen chemischen Laboratoriums speist, frei davon war. Mineralwasser, bei welchen Lithium kaum noch in 1 Litre nach dem gewöhnlichen analytischen Verfahren nachgewiesen werden kann, zeigen die *Li α* Linie oft schon, wenn man nur einen Tropfen davon an einem Platindraht in die Flamme bringt[1]). Alle von uns untersuchten odenwälder Aschen

1) Wenn es sich darum handelt, eine Flüssigkeit in die Flamme zu bringen,

aus Hölzern, welche auf Granitboden wachsen, sowie Russische und andere käufliche Pottaschen enthalten Lithion. Selbst in den Aschen des Tabaks, der Weinblätter, des Rebholzes und der Weinbeeren [1]), sowie in der Asche der Feldfrüchte, welche in der Rheinebene bei Waghäusel, Deidesheim und Heidelberg auf nicht granitischem Boden gezogen werden, fehlt das Lithion eben so wenig, als in der Milch der Thiere, welche mit jenen Feldfrüchten genährt werden [2]).

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dafs ein Gemenge von flüchtigen Natron- und Lithionsalzen neben der Reaction des Natriums die des Lithiums mit einer kaum merklich verminderten Schärfe und Deutlichkeit zeigt. Die rothe Linie des letzteren erscheint durch eine kleine in die Flamme gebrachte Perle noch deutlich sichtbar, wenn diese Perle nur $\frac{1}{1000}$ Lithiumsalz enthält, wobei das Auge für sich an der Flamme selbst nichts als das gelbe Licht des Natriums ohne jede Andeutung einer röthlichen Färbung wahrnimmt. In Folge der gröfseren Flüchtigkeit der Lithionsalze hält die Natronreaction gewöhnlich etwas länger an. Wo es sich daher um die Erkennung sehr kleiner Spuren von Lithion neben Natron handelt, mufs die Probeperle in die Flamme geschoben werden, während man schon durch das Fernrohr blickt. Man gewahrt dann die Lithiumlinie oft nur auf wenige Augenblicke unter den ersten Verflüchtigungsproducten.

Wo es sich bei der technischen Gewinnung der Lithiumverbindungen um die Auswahl des zu benutzenden Roh-

so biegt man aus dem einen Ende eines pferdehaardicken Platindrahtes einen kleinen mit einem Durchmesser versehenen Ring und schlägt denselben platt. Läfst man in das so gebildete Oehr einen Flüssigkeitstropfen fallen, so bleibt eine für den Versuch hinreichende Menge darin hängen.

1) In den bei der fabrikmäfsigen Weinsäuregewinnung fallenden Mutterlaugen concentrirt sich das Lithion so sehr, dafs man aus denselben erhebliche Mengen davon darstellen kann.

2) Herr Dr. Folwarczny hat sogar in der Asche des menschlichen Blutes und Muskelfleisches durch die Linie $Li\,\alpha$ leicht Lithiumverbindungen nachweisen können.

materials und die Auffindung einer zweckmäfsigen Darstellungsmethode handelt, gewährt die Spectralanalyse ein Hülfsmittel von unschätzbarem Werthe. So genügt es z. B. schon, von verschiedenen Soolmutterlaugen nur einen Tropfen in der Flamme zu verdampfen und durch das Fernrohr zu beobachten, um sich sogleich zu überzeugen, dafs in vielen dieser Salinenrückstände ein reiches, bisher übersehenes Lithionmaterial gegeben ist. Dabei kann man im Verlaufe der Darstellung jeden Verlust an Lithion in den Nebenproducten und Abfällen durch die Spectralreaction unmittelbar verfolgen und so leicht zweckmäfsigere Darstellungsmethoden als die bisher gebräuchlichen sich aufsuchen [1]).

Kalium.

Die flüchtigen Kaliumverbindungen geben in der Flamme ein sehr ausgedehntes continuirliches Spectrum, welches nur zwei charakteristische Linien zeigt; die eine $Ka\alpha$ in dem äufsersten an die ultrarothen Strahlen grenzenden Roth, genau auf die dunkle Linie A des Sonnenspectrums fallend, die andere $Ka\beta$ weit in Violet nach dem anderen Ende des Spectrums hin ebenfalls einer Fraunhofer'schen Linie entsprechend. Eine sehr schwache, mit der Fraunhoferschen Linie B zusammenfallende Linie, die aufserdem noch, aber nur bei der intensivsten Flamme, sichtbar wird, ist wenig charakteristisch. Die blaue Linie ist ziemlich schwach, eignet sich aber fast eben so gut wie die rothe Linie zur Erkennung des Kaliums. Die Lage beider Linien in der Nähe der beiden Grenzen der für das Auge wahrnehmbaren Strahlen macht die Reaction zu einer weniger empfindlichen. In der Luft unseres Zimmers wurde sie erst sichtbar, als wir gegen 1 Gramm mit Milchzucker gemengtes

1) Wir erhielten nach einer solchen verbesserten Methode aus zwei Mineralwasserkrügen (gegen 4 Litre) einer Soolmutterlauge, welche durch Eindampfen mit Schwefelsäure 1g,2 Rückstand gaben, eine halbe Unze kohlensaures Lithion von der Reinheit des käuflichen, dessen Handelswerth ungefähr 140 fl. per Pfund beträgt. Eine grofse Zahl anderer Soolmutterlaugen, die wir untersuchten, zeigten einen ähnlichen Reichthum an Lithiumverbindungen.

chlorsaures Kali abbrannten. Man kann daher dem Auge auf diese Weise nur ungefähr $\frac{1}{1000}$ Milligr. chlorsaures Kali noch sichtbar machen.

Kalihydrat und sämmtliche Verbindungen des Kalis mit flüchtigen Säuren zeigen die Reaction ohne Ausnahme. Kalisilicate und ähnliche feuerbeständige Salze dagegen bringen sie für sich allein nur bei sehr vorwiegendem Kaligehalt hervor. Bei geringerem Kaligehalt darf man die Probeperle nur mit etwas kohlensaurem Natron zusammenschmelzen. um die charakteristischen Linien zum Vorschein zu bringen. Die Gegenwart von Natronsalzen verhindert mithin die Reaction nicht und beeinträchtigt die Empfindlichkeit derselben nur wenig. Orthoklas, Sanidin und Adular lassen sich da durch leicht von Albit, Oligoklas, Labrador und Anorthit unterscheiden. Um verschwindend kleine Kalispuren noch nachzuweisen, braucht man die Silicate nur mit einem gro fsen Ueberschufs von Fluorammonium auf einem Platindeckel schwach zu glühen und den Rückstand am Platindraht in die Flamme zu bringen. Auf diese Weise findet man, dafs fast alle Silicate kalihaltig sind. Lithionsalze stören die Reaction eben so wenig. So genügt es z. B. schon, den Aschenstumpf einer Cigarre in die Flamme vor dem Spalt zu halten, um sogleich die gelbe Linie des Natriums und die beiden rothen des Kaliums und Lithiums, welches letztere Metall in den Tabaksaschen fast niemals fehlt, auf das Deutlichste hervorzubringen.

Strontium.

Die Spectren der alkalischen Erden stehen denen der Alkalien an Einfachheit bedeutend nach. Das des Strontiums ist besonders durch die Abwesenheit grüner Streifen charakterisirt. Acht Linien darin sind sehr ausgezeichnet, sechs rothe nämlich, eine orange und eine blaue. Die Orangelinie $Sr\,\alpha$, welche dicht neben der Natriumlinie nach Roth hin auftritt, die beiden rothen Linien $Sr\,\beta$ $Sr\,\gamma$ und endlich die blaue Linie $Sr\,\delta$ sind ihrer Lage und Intensität nach die wichtigsten. Um die Empfindlichkeit der Reaction zu

prüfen, erhitzten wir eine wässerige Chlorstrontiumlösung von bekanntem Salzgehalt in einem Platinschälchen rasch über einer grofsen Flamme, bis das Wasser verdunstet war und die Schale zu glühen anfing. Hierbei decrepitirte das Salz zu mikroskopischen Partikelchen, die sich in Gestalt eines weifsen Rauches in die Atmosphäre erhoben. Eine Wägung des Salzrückstandes in der Schale ergab, dafs auf diese Weise 0,077 Grm. Chlorstrontium in Gestalt eines feinen Staubes in die 77000 Grm. wiegende Luft des Zimmers übergegangen war. Nachdem die Luft des Zimmers mittelst eines aufgespannten, rasch in Bewegung gesetzten Regenschirmes gleichmäfsig durcheinander gemengt war, zeigten sich die charakteristischen Linien des Strontiumspectrums sehr schön ausgebildet. Man kann nach diesem Versuche die noch nachweisbare Chlorstrontiummenge zu $\frac{6}{100000}$ eines Milligramms anschlagen.

Die Chlorverbindung und die übrigen Halogenverbindungen des Strontiums geben die Reaction am deutlichsten. Strontianerdehydrat und kohlensaure Strontianerde zeigen sie viel schwächer: schwefelsaure noch schwächer; die Verbindungen mit feuerbeständigen Säuren am schwächsten, oder gar nicht. Man bringt daher die Probeperle zunächst für sich und dann nach vorgängiger Befeuchtung mit Salzsäure in die Flamme. Hat man Schwefelsäure in der Perle vorauszusetzen, so hält man sie vor dem Befeuchten mit Salzsäure einige Augenblicke in den reducirenden Theil der Flamme, um das schwefelsaure Salz in die durch Chlorwasserstoffsäure zersetzbare Schwefelverbindung umzuändern. Zur Erkennung des Strontiums in Verbindungen mit Kieselsäure, Phosphorsäure, Borsäure oder anderen feuerbeständigen Säuren verfährt man am besten auf folgende Weise: Zum Aufschliefsen der Probe mit kohlensaurem Natron dient, statt eines Platintiegels, eine conische Spirale von Platindraht. Dieselbe wird in der Flamme weifsglühend gemacht und in entwässertes, fein pulverisirtes, lockeres kohlensaures Natron getaucht, welches wo möglich noch so viel Wasser enthält, dafs die nöthige Menge des Salzes schon bei dem

ersten Eintauchen daran hängen bleibt. In dieser Spirale läfst sich die Schmelzung viel schneller als in einem Platintiegel bewerkstelligen, da die zu erhitzende Masse des Platins nur gering ist und das zu schmelzende Salz mit der Flamme in unmittelbare Berührung kommt. Hat man die aufzuschliefsende fein pulverisirte Substanz mittelst einer kleinen Platinschaufel in die glühend flüssige Soda eingetragen und einige Minuten im Glühen erhalten, so braucht man die mit ihrer Spitze nach oben gekehrte Spirale nur auf den Rand des Lampentellers aufzuklopfen, um den Inhalt derselben in Gestalt einer grofsen erkaltenden Kugel auf dem Teller zu erhalten. Man bedeckt die Kugel mit einem Blättchen Schreibpapier und zerdrückt dieselbe mittelst einer elastischen Messerklinge, die man auch nach Entfernung des Papiers benützt, um die Masse weiter noch zum feinsten Pulver zu zerdrücken. Dieses wird an den Rand des etwas abwärts geneigten Tellers zusammengehäuft, vorsichtig mit heifsem Wasser übergossen, das man durch sanftes Hin und Herneigen des Tellers über der aufgehäuften Substanz hin und her fliefsen läfst, und endlich die über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit abdekantirt. Es gelingt leicht, unter abwechselndem Erwärmen des Tellers durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation die löslichen Salze auszuziehen, ohne den Bodensatz aufzurühren und erhebliche Mengen davon zu verlieren. Wendet man statt des Wassers eine Kochsalzlösung an, so gelingt die Operation noch leichter und sicherer. Der Rückstand enthält das Strontium als kohlensaures Salz, von dem schon einige Zehntel Milligramm am Platindraht mit etwas Salzsäure befeuchtet die intensivste Reaction geben. Es wird auf diese Art möglich, ohne Platintiegel, ohne Reibschale, ohne Digerirschale und ohne Trichter und Filter alle erforderlichen Operationen des Aufschliefsens, Zerkleinerns, Digerirens und Auswaschens in wenigen Minuten auszuführen.

Die Reaction des Kaliums und Natriums wird durch die Gegenwart des Strontiums nicht gestört. Auch die Lithiumreaction tritt neben den drei erwähnten in voller Deutlichkeit

auf, wenn die Lithiummenge gegen die des Strontiums nicht zu gering ist. Die Lithiumlinie *Li α* erscheint dann als ein schmaler, intensiv rother, scharf begrenzter Streifen auf dem schwächer rothen Grunde des breiten Strontiumstreifens *Sr β*.

Calcium.

Das Calciumspectrum läfst sich schon auf den ersten Blick von den vier bisher betrachteten Spectren daran unterscheiden, dafs es in Grün eine höchst charakteristische und intensive Linie, *Ca β*, enthält. Als zweites nicht minder charakteristisches Kennzeichen kann die ebenfalls sehr intensive Orangelinie *Ca α* dienen, welche erheblich weiter nach dem rothen Ende des Spectrums hin liegt als die Natronlinie *Na α* und die Orangelinie des Strontiums *Sr α*. Durch Abbrennen eines Gemenges von Chlorcalcium, chlorsaurem Kali und Milchzucker erhält man einen Rauch, dessen Reaction ungefähr von gleicher Empfindlichkeit ist mit dem unter denselben Verhältnissen hervorgebrachten Chlorstrontiumrauch. Aus einem auf diese Weise angestellten Versuche ergab sich, dafs $\frac{6}{100000}$ Milligramm Chlorcalcium noch leicht und mit völliger Sicherheit erkannt werden können. Nur die in der Flamme flüchtigen Calciumverbindungen zeigen die Reaction, und zwar mit um so gröfserer Deutlichkeit, je flüchtiger sie sind. Chlorcalcium, Jodcalcium, Bromcalcium stehen in dieser Beziehung oben an. Schwefelsaurer Kalk giebt das Spectrum erst, nachdem er angefangen hat basisch zu werden, dann aber sehr glänzend und lange andauernd. Ebenso entwickelt sich die Reaction des kohlensauren Kalks am deutlichsten, nachdem die Kohlensäure entwichen ist.

Verbindungen des Calciums mit feuerbeständigen Säuren verhalten sich in der Flamme indifferent; werden sie durch Chlorwasserstoffsäure angegriffen, so läfst sich die Reaction einfach auf folgende Weise erhalten: Man bringt einige Milligramme oder selbst nur einige Zehntel Milligramme der fein pulverisirten Substanz an das etwas befeuchtete

plattgeschlagene Platinöhr in den wenig heifsen Theil der Flamme, bis das Pulver ohne zu schmelzen angefrittet ist. Läfst man einen Tropfen Salzsäure in das Oehr fallen, so bleibt derselbe zum gröfsten Theil darin hängen. Schiebt man diesen Tropfen vor dem Spalt des Spectralapparates in den heifsesten Theil der Flamme, so verdampft er, und zwar in Folge des Leidenfrost'schen Phänomens, ohne ins Kochen zu gerathen. Blickt man, während der Tropfen verdampft, durch das Fernrohr, so erscheint in dem Augenblick, wo die letzten Antheile der Flüssigkeit in Dampf verwandelt werden, ein glänzendes Calciumspectrum, welches bei geringem Kalkgehalt nur einen Moment aufblitzt, bei erheblicheren Kalkmengen aber mehr oder weniger lange anhält.

Nur in Silicaten, welche von Salzsäure angegriffen werden, läfst sich der Kalk auf diese Weise finden; in nicht durch Salzsäure angreifbaren Silicaten gelingt die Nachweisung am besten folgendermafsen: Einige Milligramm der zu prüfenden, auf das Feinste pulverisirten Substanz werden auf einem flachen Tiegeldeckel von Platin mit ungefähr einem Gramm halb zerflossenen Fluorammonium versetzt und der Deckel in die Flamme gehalten, bis er nach Verflüchtigung des Fluorammoniums glüht. Man befeuchtet den auf dem Deckel befindlichen Salzanflug mit 1 bis 2 Tropfen Schwefelsäure, und entfernt den Ueberschufs derselben durch abermaliges Erhitzen über der Flamme. Wird der jetzt aus schwefelsauren Salzen bestehende Anflug auf dem Deckel mit dem Fingernagel oder einem Spatelchen zusammengeschabt und ungefähr ein Milligramm davon mittelst des Drahtes in die Flamme gebracht, so erhält man, wenn *Ka* *Na* und *Li* vorhanden sind, zunächst die charakteristischen Reactionen dieser drei Körper neben oder nach einander. Ist noch Kalk und Strontian vorhanden, so erscheinen deren Spectren gewöhnlich erst etwas später, nachdem das *Ka* *Na* und *Li* verflüchtigt ist. Bei sehr geringem Calcium oder Strontiumgehalt bleibt die Reaction dieser Metalle aus; man erhält sie dann aber sogleich, wenn man den im Reductions-

raum der Flamme einige Augenblicke behandelten Draht mit Salzsäure betropft und wieder in die Flamme bringt.

Alle diese Proben, die Erhitzung für sich oder mit Salzsäure, die Behandlung mit Fluorammonium für sich oder mit Schwefelsäure und Salzsäure geben dem Mineralogen und mehr noch dem Geognosten eine Reihe höchst einfacher Kennzeichen an die Hand, um viele in der Natur auftretende Substanzen, und namentlich die einander so ähnlichen aus kalkhaltigen Doppelsilicaten bestehenden Mineralien noch in den kleinsten Splitterchen mit einer Sicherheit zu bestimmen, wie sie sonst kaum bei einem reichlich zu Gebote stehenden Material durch weitläuftige und zeitraubende Analysen erreichbar ist. Einige Beispiele werden dies am besten zeigen.

1. Ein Tropfen Meerwasser am Platindraht verflüchtigt zeigt eine starke Natriumreaction, und nach Verflüchtigung des Kochsalzes eine schwache Calciumreaction, die durch Befeuchten des Drahtes mit Salzsäure auf Augenblicke höchst intensiv wird. Behandelt man einige Decigramme Meerwasserrückstand auf die beim Lithium angegebene Weise mit Schwefelsäure und Alkohol, so erhält man leicht die Reaction des Kaliums und Lithiums. Die Gegenwart des Strontiums im Meerwasser kann am besten in den Kesselsteinen der Seedampfschiffe nachgewiesen werden. Die filtrirte salzsaure Lösung desselben hinterläfst nach dem Abdampfen und Auflösen in möglichst wenig Alkohol eine von basischem Eisenchlorid gelblich gefärbte Trübung, die sich nach einigen Tagen absetzt und auf einem Filterchen gesammelt und mit Alkohol ausgewaschen werden kann. Das in einem feinen Platindraht verbrannte Filter giebt neben den Calciumlinien ein vollständiges und intensives Strontiumspectrum.

2. Soolwasser zeigen oft schon unmittelbar die Kalium-, Natrium-, Lithium-, Calcium- und Strontiumreaction. Bringt man z. B. einen Tropfen des Dürkheimer oder Kreuznacher Mineralwassers in die Flamme, so erhält man die Linien $Na\,\alpha$, $Li\,\alpha$, $Ca\,\alpha$ und $Ca\,\beta$. Wendet man statt des Sool-

wassers einen Tropfen seiner Mutterlauge an, so entstehen dieselben Linien mit dem intensivsten Glanze. In dem Maafse als das Chlornatrium und Chlorlithium verdampft und das Chlorcalcium basischer wird, entwickeln sich allmählich die charakteristischen Linien des Strontiumspectrums, welches sich nach und nach immer glänzender in seiner ganzen Vollständigkeit zeigt. Man erhält hier also durch den bloſsen Anblick eines einzigen in der Flamme verflüchtigten Tropfens in wenigen Augenblicken die vollständige Analyse eines Gemenges von fünf Stoffen.

3. Der Aschenstumpf einer Cigarre mit etwas HCl befeuchtet und in die Flamme gehalten, giebt die Linien *Na α*, *Ka α*, *Li α*, *Ca α*, *Ca β*.

4. Kaliglas von einer Verbrennungsröhre gab sowohl mit als ohne Salzsäure *Na α* und *Ka α*, mit Fluorammonium und Schwefelsäure behandelt noch *Ca α*, *Ca β* und Spuren von *Li α*.

5. Orthoklas von Baveno giebt für sich oder mit Salzsäure nur *Na α* nebst Spuren von *Ka α* und *Li α*; mit Fluorammonium und Schwefelsäure die intensiven Linien *Na α*, *Ka α* und etwas schwächer *Li α*. Nach Verflüchtigung der so nachgewiesenen Bestandtheile, mit HCl in die Flamme gebracht, giebt die Probe nur ein kaum unterscheidbares Aufblitzen der Linien *Ca α* und *Ca β*. Der nach diesen Prüfungen dem Platindrahte angefrittete Rückstand zeigt, mit salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und geglüht, die für Thonerde charakteristische Färbung. Nimmt man noch die bekannte Reaction auf Kieselerde hinzu, so ergiebt sich aus diesen in wenigen Minuten ausführbaren Prüfungen, dafs der Orthoklas von Baveno, Kieselerde, Thonerde, Kali mit Spuren von Natron, Kalkerde und Lithion enthält, so wie dafs jede Spur von Baryterde und Strontianerde darin fehlt.

6. Adular vom Gotthard verhielt sich ganz ähnlich wie der Orthoklas von Baveno, nur dafs die Lithiumreaction völlig, die Calciumreaction fast völlig fehlte.

7. Labradorit von St. Paul giebt für sich nur die Na-

triumlinie *Na α*, nicht aber das Calciumspectrum. Die mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtete Probe aber bringt die Calciumlinien *Ca α* und *Ca β* sehr glänzend hervor. Bei der Probe mit Fluorammonium erhält man noch eine schwache Kaliumreaction und kaum bemerkbare Spuren von Lithium.

8. Labradorit aus dem Kugeldiorit von Corsika verhielt sich ebenso, nur daſs die Spuren der Lithiumreaction fehlten.

9. Mosandrit aus Brevig und Tscheffkinit aus dem Ilmengebirge gaben für sich nur die Natriumreaction, bei der Behandlung mit Salzsäure aber die Calciumlinien *Ca α* und *Ca β*

10. Melinophan von Lamoe gab für sich nur *Na α*, mit Salzsäure aber noch *Ca α*, *Ca β* und *Li α*.

11. Scheelit und Sphen geben schon bei Behandlung mit Salzsäure die Calciumreaction sehr intensiv.

12. Finden sich geringe Mengen Strontium neben dem Calcium, so wählt man am zweckmäſsigsten die Linie *Sr δ* zur Erkennung der ersteren. Mit Hülfe derselben gelingt es leicht, in sehr vielen neptunischen Kalksteinen einen geringen Strontiumgehalt nachzuweisen. *Na α*, *Li α*, *Ka α*, besonders *Li α*, zeigen sich schon unmittelbar bei dem Glühen des Kalksteins in der Flamme. Durch Salzsäure in Chlorcalcium verwandelt und in dieser Form in die Flamme gebracht, geben diese Gesteine dieselben Linien und auſserdem häufig noch deutlich genug die Linie *Sr δ*. Dieselbe erscheint aber nur auf kürzere Zeit, indem sie sich in Folge der Verdampfungsprocesse in der Flamme allmählich entwickelt und kurz vor dem Erblassen des Kalkspectrums am deutlichsten hervorzutreten pflegt.

Auf diesem Wege wurden die Linien *Na α*, *Li α*, *Ka α*, *Ca α*, *Ca β*, *Sr δ* bei folgenden Kalksteinen gefunden:

Silurkalk [1]) von Kugelbad bei Prag,
Wellenkalk (Muschelkalk) von Rohrbach bei Heidelberg,
Liaskalk von Malsch in Baden,
Kreide aus England.

1) Die Lithiumlinie war bei dieser Gebirgsart nicht mit Sicherheit zu erkennen, die Linie *Sr δ* dagegen sehr stark.

Folgende Kalksteine zeigten nur die Linien *Na α*, *Li α*, *Ka α*, *Ca α*, *Ca β*, ohne die blaue Strontiumlinie.

Marmor von Auerbach aus dem Granit [1]),
Devonkalk von Gerolstein in der Eifel,
Kohlenkalk von Planitz in Sachsen,
Zechstein von Nordhausen am Harz,
Jurakalk vom Streitberg in Franken.

Man sieht schon aus diesen wenigen Versuchen, dafs umfassendere und sorgfältige spectralanalytische Untersuchungen über den Lithium-, Kalium-, Natrium- und Strontiumgehalt verschiedener Kalkbildungen mit Beziehung auf die Altersfolge und locale Verbreitung derselben von grofsem geologischen Interesse sind, und vielleicht zu unerwarteten Aufschlüssen über die Natur der früheren Oceane und Meeresbecken, in welchen die Bildung jener Kalkgebirge erfolgte, führen können.

Baryum.

Das Baryumspectrum ist das verwickeltste unter den Spectren der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden. Von den bisher betrachteten unterscheidet es sich schon auf den ersten Blick durch die grünen Linien *Ba α* und *Ba β*, welche alle übrigen an Intenstität übertreffen und bei schwacher Reaction zuerst erscheinen und zuletzt wieder verschwinden. *Ba γ* ist weniger empfindlich, aber immer noch als charakteristische Linie zu betrachten. Die verhältnifsmäfsig ziemlich grofse Ausdehnung des Spectrums ist Ursache, dafs überhaupt die Spectralreaction der Baryumverbindungen etwas weniger empfindlich ist als die der bisher betrachteten Körper. 0,3 Grm. chlorsaurer Baryt mit Milchzucker gaben in unserem Zimmer verbrannt, nachdem die Luft vermittelst eines aufgespannten Regenschirms gehörig durchge-

1) Mittelst des oben beschriebenen Verfahrens mit Alkohol wurde aus 20 Grm. dieses Marmors so viel salpetersaurer Strontian erhalten, dafs sich damit ein vollständiges intensives Strontiumspectrum hervorbringen liefs. Ob sich auch die übrigen aufgeführten Kalksteine, auf diese Art behandelt, als strontiumhaltig erweisen, haben wir nicht untersucht.

mengt war, längere Zeit auf das deutlichste die Linie *Ba* α. Man kann daher aus einer der beim Natrium ausgeführten ähnlichen Rechnung schliefsen, dafs durch die Reaction noch weniger als ungefähr $\frac{1}{1000}$ Milligramm mit völliger Deutlichkeit angezeigt wird.

Chlorbaryum, Brombaryum, Iodbaryum, Fluorbaryum, Baryterdehydrat, kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt zeigen die Reaction am ausgezeichnetsten, und können daher durch unmittelbares Erhitzen in der Flamme erkannt werden.

Durch Salzsäure angreifbare, Baryterde enthaltende Silicate geben die Reaction, wenn sie, wie beim Kalk angegeben, mit einem Tropfen Salzsäure in die Flamme gebracht werden, ebenfalls. So erzeugt z. B. Barytharmotom, auf diese Weise behandelt, die Linie *Ca* α und *Ca* β neben den Linien *Ba* α und *Ba* β.

Verbindungen der Baryterde mit feuerbeständigen Säuren, die sich mit und ohne Salzsäure in der Flamme indifferent verhalten, schliefst man am besten auf die beim Strontium angegebene Weise mit kohlensaurem Natron auf und prüft den dadurch erhaltenen kohlensauren Baryt. Kommen in solchen Verbindungen *Ca*, *Ba* und *Sr* in sehr ungleichen Mengen gemeinschaftlich vor, so löst man die durch Aufschliefsen erhaltenen kohlensauren Salze in einem Tropfen Salpetersäure und zieht aus dem abgedampften Rückstand den Kalk durch Alkohol aus. Der Rückstand enthält dann noch Baryt und Strontium, die sich, wenn sie nicht in allzu ungleicher Menge vorkommen, leicht neben einander erkennen lassen. Handelt es sich darum, die letzten noch wahrnehmbaren Spuren von *Sr* oder *Ba* nachzuweisen, so verwandelt man den Rückstand durch Glühen mit Salmiak in Chlorverbindungen, aus denen sich das Chlorstrontium durch Alkohol in der zur Erkennung hinlänglich concentrirten Form leicht ausziehen läfst. Sind unter den nachzuweisenden Stoffen nicht einzelne in verschwindend kleinen Mengen vorhanden, so werden alle solche vorgängige Scheidungen ganz unnöthig, wie folgender Versuch zeigt: Ein Gemenge von Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorlithium, Chlorcalcium,

Chlorstrontium und Chlorbaryum, welches von jedem dieser sechs Stoffe höchstens $\frac{1}{10}$ Milligramm enthielt, wurde in die Flamme gebracht und beobachtet. Zuerst erschien die intensiv gelbe Natronlinie *Na α* auf dem Untergrunde eines schwachen continuirlichen Spectrums. In dem Maafse, als dieses zu erblassen begann, entwickelte sich die scharf begrenzte intensiv rothe Linie des Lithiums *Li α* und jenseits derselben noch weiter von der Natriumlinie entfernt die mattere Kaliumlinie *Ka α*, indefs die Baryumlinien *Ba α* und *Ba β* in ihrer charakteristischen Lage und eigenthümlichen Schattirung auf das Deutlichste hervortraten. Indem sich darauf die Verbindungen des Kaliums, Lithiums und Baryums nach und nach verflüchtigten, erblafsten oder verschwanden ihre Linien wieder allmählich der Reihe nach, bis sich nach einigen Minuten aus den immer weniger überlagerten Linien des Calciums und Strontiums, wie aus einem Nebelbilde, die Linien *Ca α*, *Ca β* und *Sr α*, *Sr β*, *Sr γ* und *Sr δ* mit aller Schärfe in ihrer charakteristischen Form, Schattirung und Lage hervorhoben, um dann erst nach sehr langer Zeit wieder zu erblassen und gänzlich zu verschwinden.

Die Abwesenheit irgend eines oder mehrer dieser Gemengtheile giebt sich bei diesen Beobachtungen augenblicklich durch die Abwesenheit der ihnen zugehörigen Linien zu erkennen.

Für Denjenigen, welcher die einzelnen Spectren aus wiederholter Anschauung kennt, bedarf es einer genauen Messung der einzelnen Linien nicht; ihre Farbe, ihre gegenseitige Lage, ihre eigenthümliche Gestalt und Abschattirung, die Abstufungen ihres Glanzes sind Kennzeichen, welche selbst für den Ungeübten zur sichern Orientirung vollkommen hinreichen. Diese Kennzeichen sind den Unterscheidungsmerkmalen zu vergleichen, welche wir bei den als Reactionsmittel benutzten, ihrem äufseren Ansehen nach höchst verschiedenartigen Niederschlägen antreffen. Wie es als Charakter einer Fällung gilt, dafs sie gelatinös, pulverförmig, käsig, körnig oder krystallinisch ist, so zeigen

auch die Spectrallinien ihr eigenthümliches Verhalten, indem die einen an ihren Rändern scharf begrenzt, die andern entweder nur nach einer oder nach beiden Seiten entweder gleichartig oder ungleichartig verwaschen, oder indem die einen breiter, die anderen schmäler erscheinen. Und wie wir nur diejenigen Niederschläge, welche bei möglichst grofser Verdünnung der zu fällenden Substanz noch zum Vorschein kommen, als Erkennungsmittel verwenden, so benutzt man auch in der Spectralanalyse zu diesem Zwecke nur diejenigen Linien, welche zu ihrer Erzeugung die geringste Menge Substanz und eine nicht allzu hohe Temperatur erfordern. In Beziehung auf solche Kennzeichen stehen sich daher beide Methoden ziemlich gleich. Dagegen gewährt die Spectralanalyse rücksichtlich der als Reactionsmittel benutzten Farbenerscheinungen eine Eigenthümlichkeit, die ihr unbedingt einen Vorzug vor jeder andern analytischen Methode sichern mufs. Unter den Niederschlägen, die zur Erkennung von Stoffen bestimmt sind, erscheinen die meisten weifs und nur einige gefärbt. Dabei ist die Färbung der letzteren nur wenig constant und variirt in den verschiedensten Abstufungen je nach der dichteren oder mehr zertheilten Form der Fällung. Oft reicht schon die kleinste Beimengung eines fremden Stoffes hin, eine charakteristische Färbung bis zur Unkenntlichkeit zu verwischen. Feinere Farbenunterschiede der Niederschläge kommen daher als chemische Kennzeichen gar nicht mehr in Frage. Bei der Spectralanalyse dagegen erscheinen die farbigen Streifen unberührt von solchen fremden Einflüssen und unverändert durch die Dazwischenkunft anderer Stoffe. Die Stellen, welche sie im Spectrum einnehmen, bedingen eine chemische Eigenschaft, die so unwandelbarer und fundamentaler Natur ist, wie das Atomgewicht der Stoffe, und lassen sich daher mit einer fast astronomischen Genauigkeit bestimmen. Was aber der spectralanalytischen Methode eine ganz besondere Bedeutung verleiht, ist der Umstand, dafs sie die Schranken, bis zu welchen bisher die chemischen Kennzeichen der Materie reichten, fast ins Unbegrenzte hinausrückt. Sie ver-

spricht uns über die Verbreitung und Anordnung der Stoffe in den geologischen Formationen die werthvollsten Aufschlüsse. Schon die wenigen Versuche, welche diese Abhandlung enthält, führen zu dem unerwarteten Aufschlusse, dafs nicht nur Kalium und Natrium, sondern auch Lithium und Strontium zu den zwar nur in geringer Menge, aber allgemein verbreiteten Stoffen unseres Erdkörpers gezählt werden müssen.

Für die Entdeckung bisher noch nicht aufgefundener Elemente dürfte die Spectralanalyse eine nicht minder wichtige Bedeutung gewinnen. Denn wenn es Stoffe giebt, die so sparsam in der Natur verbreitet sind, dafs uns die bisherigen Mittel der Analyse bei ihrer Erkennung und Abscheidung im Stiche lassen, so wird man hoffen dürfen, viele solcher Stoffe durch die einfache Betrachtung ihrer Flammenspectren noch in Mengen zu erkennen und zu bestimmen, die sich auf gewöhnlichem Wege jeder chemischen Wahrnehmung entziehen. Dafs es wirklich solche bisher unbekannte Elemente giebt, davon haben wir uns bereits zu überzeugen Gelegenheit gehabt. Wir glauben, auf unzweifelhafte Resultate der spectralanalytischen Methode gestützt, mit völliger Sicherheit schon jetzt die Behauptung aufstellen zu können, dafs es neben dem Kalium, Natrium und Lithium noch ein viertes der Alkaliengruppe angehöriges Metall giebt, welches ein eben so charakteristisches und einfaches Spectrum giebt wie das Lithium — ein Metall, das mit unserem Spectralapparate nur zwei Linien zeigt, eine schwache blaue, die mit der Strontiumlinie *Sr* δ fast zusammenfällt, und eine andere blaue, die nur um Weniges weiter nach dem violetten Ende des Spectrums hin liegt und an Intensität und Schärfe der Begrenzung mit der Lithiumlinie wetteifert.

Bietet einerseits die Spectralanalyse, wie wir im Vorstehenden gezeigt zu haben glauben, ein Mittel von bewunderungswürdiger Einfachheit dar, die kleinsten Spuren gewisser Elemente in irdischen Körpern zu entdecken, so eröffnet sie andererseits der chemischen Forschung ein bisher

völlig verschlossenes Gebiet, das weit über die Grenzen der Erde, ja selbst unseres Sonnensystems, hinausreicht. Da es bei der in Rede stehenden analytischen Methode ausreicht, das glühende Gas, um dessen Analyse es sich handelt, zu *sehen*, so liegt der Gedanke nahe, dafs dieselbe auch anwendbar sei auf die Atmosphäre der Sonne und die helleren Fixsterne. Sie bedarf aber hier einer Modification wegen des Lichtes, welches die Kerne dieser Weltkörper ausstrahlen. In seiner Abhandlung »über das Verhältnifs zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht«[1]) hat Einer von uns durch theoretische Betrachtungen nachgewiesen, dafs das Spectrum eines glühenden Gases *umgekehrt* wird, d. h. dafs die hellen Linien in dunkele sich verwandeln, wenn hinter dasselbe eine Lichtquelle von hinreichender Intensität gebracht wird, die an sich ein continuirliches Spectrum giebt. Es läfst sich hieraus schliefsen, dafs das Sonnenspectrum mit seinen dunkeln Linien nichts Anderes ist, als die Umkehrung des Spectrums, welches die Atmosphäre der Sonne für sich zeigen würde. Hiernach erfordert die chemische Analyse der Sonnenatmosphäre nur die Aufsuchung derjenigen Stoffe, die, in eine Flamme gebracht, helle Linien hervortreten lassen, die mit den dunkeln Linien des Sonnenspectrums coincidiren.

An dem angeführten Orte sind als experimentelle Belege für den erwähnten theoretisch abgeleiteten Satz die folgenden Versuche angeführt:

Die helle rothe Linie im Spectrum einer Gasflamme, in die eine Perle von Chlorlithium gebracht ist, verwandelt sich in eine schwarze, wenn man volles Sonnenlicht durch die Flamme gehen läfst.

Ersetzt man die Perle von Chlorlithium durch eine von Chlornatrium, so zeigt sich im Sonnenspectrum die dunkle Doppellinie *D* (die mit der hellen Natriumlinie coincidirt) in ungewöhnlicher Deutlichkeit.

In dem Spectrum des Drumond'schen Lichtes tritt die

1) Kirchhoff, Pogg. Ann., Bd. CIX, S. 275.

dunkle Doppellinie *D* auf, wenn man seine Strahlen durch die Flamme von wässerigem Alkohol gehen läfst, in den man Chlornatrium gebracht hat [1]).

Es schien uns nicht ohne Interesse, noch mehr Bestätigungen jenes merkwürdigen theoretischen Satzes zu erhalten. Es ist uns diefs durch die Versuche, die nun beschrieben werden sollen, gelungen.

Wir machten einen dicken Platindraht in einer Flamme glühend und brachten ihn durch einen elektrischen Strom seinem Schmelzpunkte nahe. Der Draht gab ein glänzendes Spectrum ohne jede Spur von hellen oder dunkeln Linien. Wurde zwischen den Draht und den Spalt des Apparates eine Flamme von sehr wässerigem Alkohol gebracht, in dem Kochsalz aufgelöst war, so zeigte sich die dunkle Linie *D* in grofser Deutlichkeit.

In dem Spectrum eines Platindrahtes, der allein durch eine Flamme glühend gemacht ist, kann man die dunkle Linie *D* hervorrufen, wenn man vor ihn ein Reagenzglas hält, auf dessen Boden man etwas Natriumamalgam gebracht hat, und dieses bis zum Kochen erhitzt. Dieser Versuch ist deshalb wichtig, weil er zeigt, dafs weit unter der Glühhitze der Natriumdampf genau an derselben Stelle des Spectrums seine absorbirende Wirkung ausübt, wie bei den höchsten Temperaturen, welche wir hervorzubringen vermögen, und bei denjenigen, die in der Sonnenatmosphäre stattfinden.

1) In der Märznummer des *Phil. Mag.* für 1860 erinnert Stokes daran, dafs Foucault schon im Jahre 1849 eine Beobachtung gemacht hat, die der oben erwähnten ähnlich ist. Bei der Untersuchung des elektrischen Bogens zwischen Kohlenspitzen bemerkte dieser (*l'Institut* 1849 p. 45), dafs in dem Spectrum desselben helle Linien am Orte der Doppellinie *D* des Sonnenspectrums vorhanden sind, und dafs der Bogen die dunkle Linie *D* verstärkt oder erzeugt, wenn man durch ihn die Strahlen der Sonne oder einer der glühenden Kohlenspitzen gehen läfst und dann zu einem Spectrum auseinander legt. Die im Texte erwähnte Beobachtung giebt die Erklärung dieser interessanten, schon vor 11 Jahren von Foucault bemerkten Erscheinung und zeigt, dafs dieselbe nicht bedingt ist durch die Eigenschaften des in vieler Hinsicht noch so räthselhaften elektrischen Lichtes, sondern herrührt von einer Natriumverbindung, die in der Kohle enthalten war und durch den Strom in glühendes Gas verwandelt wurde.

Die helleren Linien der Spectren von *Ka*, *Sr*, *Ca*, *Ba* umzukehren, ist uns gelungen bei Anwendung von Sonnenlicht und von Mischungen der chlorsauren Salze dieser Metalle mit Milchzucker. Vor dem Spalte des Apparates war eine kleine eiserne Rinne aufgestellt; in diese wurde die Mischung gebracht, volles Sonnenlicht längs der Rinne auf den Spalt geleitet und die Mischung durch einen glühenden Draht seitlich entzündet. Das Beobachtungsfernrohr war mit dem Schnittpunkt seiner schräg gestellten Fäden auf die helle Linie des Flammenspectrums, deren Umkehrbarkeit geprüft werden sollte, eingestellt; der Beobachter concentrirte seine Aufmerksamkeit darauf, zu beurtheilen, ob im Augenblicke der Verpuffung eine dunkle durch den Schnittpunkt des Fadenkreuzes gehende Linie sich zeigte. Auf diese Weise war es bei richtiger Mischung der abbrennenden Gemenge sehr leicht, die Umkehrbarkeit der Linien $Ba\,\alpha$ und $Ba\,\beta$ und der Linie $Ka\,\beta$ zu constatiren. Die letzte von diesen fällt mit einer der deutlichsten, aber von Fraunhofer nicht bezeichneten, dunkeln Linie des Sonnenspectrums zusammen; diese Linie erscheint im Augenblicke der Verpuffung des Kalisalzes sehr viel deutlicher als sonst. Um auf die beschriebene Weise die Umkehrung der hellen Linien des Strontiumspectrums zu sehen, mufs der chlorsaure Strontian auf das Sorgfältigste getrocknet seyn; eine Spur Feuchtigkeit bewirkt, dafs bei der Verpuffung herumspritzende Salztheilchen die Flamme erfüllen, die Sonnenstrahlen dämpfen und das positive Strontiumspectrum zum Vorschein kommen lassen.

Wir haben uns in dieser Abhandlung darauf beschränkt, die Spectren der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden und diese auch nur in so weit zu untersuchen, als es für die Analyse irdischer Stoffe nöthig ist. Wir behalten uns vor, diesen Untersuchungen die weitere Ausdehnung zu geben, die wünschenswerth ist in Beziehung auf die Analyse irdischer Körper und auf die Analyse der Atmosphären der Gestirne.

Heidelberg, im April 1860.

II. *Ueber die elektrische Leitungsfähigkeit der Legirungen; von Dr. A. Matthiefsen.*

Die Methode, welche zu den nachfolgenden Bestimmungen der Leitungsfähigkeit angewandt wurde, ist näher beschrieben in diesen Annalen Bd. 100, S. 188. Es wurden dabei folgende Vorsichtsmafsregeln beobachtet:

1) Beinahe alle Drähte lagen in Steinöl, dessen Temperatur [1]) beobachtet wurde.

2) Sie wurden alle an zwei dicke Kupferdrähte gelöthet, deren Widerstände bekannt und in Rechnung gebracht waren.

3) Von jeder Legirung wurden zwei besondere Drähte, gewöhnlich mit verschiedenem Durchmesser geprefst oder gezogen, und zwei Bestimmungen wurden mit Drähten gemacht, die vom ersten abgeschnitten waren, während zur dritten Bestimmung ein Stück des andern Drahtes genommen wurde. (Es war nämlich die Möglichkeit vorhanden, dafs die geprefsten Drähte Legirungen von verschiedener Zusammensetzung enthalten könnten, da z. B. beim Pressen von Amalgamen zuerst fast reines Quecksilber aus der feinen Oeffnung herauskommt).

4) Da die meisten Wismuthlegirungen beim Erkalten der geschmolzenen Metallmasse eine an Wismuth reichere Legirung aus der erstarrten Oberfläche heraustreten lassen, so wurden dieselben in kleine Stücke gegossen und ein solches zum Pressen verwandt.

5) Von den an Wismuth reichen Legirungen wurden sehr dünne Drähte, etwa von $0{,}2^{mm}$ Durchmesser, geprefst, um übereinstimmende Resultate zu erhalten. (Diese Annalen, Bd. 103, S. 432.)

6) Der Durchmesser der Drähte wurde, nach der Bestimmung ihres Widerstandes, an jedem Ende und gewöhn-

1) Alle angegebenen Temperaturen sind in Centigraden.

lich auch in der Mitte bestimmt; die betreffenden Stücke waren so gebogen, dafs sie im rechten Winkel gemessen werden konnten. Die spröden Drähte wurden in kurze Stücke gebrochen und eine gröfsere Anzahl derselben gemessen, das Mittel der gefundenen Werthe wurde als richtig angenommen.

7) Es wurden Normaldrähte von verschiedener Länge benutzt, um je nach der Gröfse des Widerstandes Resultate von gleicher Genauigkeit zu erhalten.

Eine gröfsere Uebereinstimmung der Resultate als die, welche erreicht wurde, konnte nicht erwartet werden, in Anbetracht der Schwierigkeit, vollkommen runde Drähte und von einer absolut homogenen Zusammensetzung zu pressen oder zu ziehen. Bestimmungen mit geprefsten und gezogenen Bleidrähten gaben genau dieselben Werthe. Geprefst wurden alle die Legirungen, von denen die spec. Gewichte bestimmt waren; nur die Gold-Silber, Gold-Kupfer und Silber-Kupfer, sowie die letzte Wismuth-Silber und die letzten zwei Silber-Blei, Silber-Zinn und Gold-Zinn Legirungen wurden gezogen. Die Methode, nach welcher diese dargestellt waren, wird in der Abhandlung »über die Leitungsfähigkeit des Kupfers etc. [1])« von Dr. M. Holzmann und mir näher beschrieben werden. Die Menge des Goldes und Silbers wurde in diesen letzteren Legirungen analytisch bestimmt. Alle gezogenen Drähte waren hartgezogen, und die Bestimmungen sind sämmtlich verglichen mit einem hart gezogenen reinen Silberdraht, dessen Leitungsfähigkeit bei 0° C. = 100 gesetzt ist.

Die Metalle können, hinsichtlich ihres Verhaltens als Legirungen, in zwei Klassen getheilt werden, nämlich:

Klasse A: diejenigen Metalle, welche, wenn mit einander legirt, die Elektricität in dem Verhältnifs ihrer relativen Volumina leiten;

Klasse B: diejenigen Metalle, welche, wenn legirt, mit einem Metall der Klasse *A*, oder mit einander, die Elektricität *nicht* in dem Verhältnifs ihrer Volumina leiten, sondern s t e t s s c h l e c h t e r.

1) *Siehe die nächst folgende* Abhandlung.

Zu Klasse *A* gehören Blei, Zinn, Cadmium und Zink.

Zu Klasse *B* müssen Wismuth, Quecksilber, Antimon, Platin, Palladium, Eisen, Aluminium, Natrium, Gold, Kupfer, Silber und sehr wahrscheinlich die meisten der übrigen Metalle gerechnet werden.

Ich werde nun einige Worte sagen:

1. über die Leitungsfähigkeit der angewandten Metalle,
2. über die Leitungsfähigkeit der Legirungen, gebildet aus den Metallen der Klasse *A* mit einander,
3. über diejenige der Legirungen, bestehend aus Metallen der Klasse *A* und Klasse *B*,
4. über die der Legirungen, zusammengesetzt aus Metallen der Klasse *B*, und
5. allgemeine Schlufsfolgerungen machen.

1. Ueber die Leitungsfähigkeit der Metalle.

Die Leitungsfähigkeit aller angewandten Metalle wurde bestimmt, die gefundenen Werthe waren die nämlichen als die, welche ich in meiner Abhandlung »über die elektrische Leitungsfähigkeit der Metalle« (diese Annalen Bd. 103, S. 428) angegeben habe. Ausgenommen sind nur das Gold (Siehe Anhang zu dieser Abhandlung, S. 205 u. ff.) und das Kupfer (»über die elektrische Leitungsfähigkeit des Kupfers etc.«). Die Werthe sind angeführt in Tabelle I.

2. Ueber die Leitungsfähigkeit der Legirungen, gebildet aus Metallen der Klasse *A*.

In Tabelle II sind die drei Bestimmungen und das Mittel derselben mit den beobachteten Temperaturen angegeben, sowie ihre Leitungsfähigkeiten berechnet in der Voraussetzung, dafs die Leitungsfähigkeiten der angewandten Metalle Antheil nehmen an der der Legirung in dem Verhältnifs ihrer relativen Volumina [1]), Aequivalente [2]), Gewichte [3]).

1) $P=\frac{vc+v_1c_1}{v+v_1}$, 2) $P=\frac{nc+n_1c_1}{n+n_1}$, 3) $P=\frac{wc+w_1c_1}{w+w_1}$,

wenn P die Leitungsfähigkeit der Legirung, v und v_1 die Atom-Volu-

Aus Gründen, die ich in meiner Abhandlung über die spec. Gewichte der Legirungen angegeben habe, sind die beiden letzten Arten der Berechnung für diese Gruppe von Legirungen mit ausgeführt.

Obgleich die gefundenen Zahlen bei einigen Legirungen von Cadmium-Zink und Blei-Cadmium nicht genau mit der berechneten Leitungsfähigkeit übereinstimmen, so ist doch aus Fig. 1 Taf. VII [1]) ersichtlich, dafs die Linien nicht viel von geraden Linien abweichen; und wir werden weiter unten finden, dafs sie keiner der andern Gruppen angereiht werden können.

3. Ueber die Leitungsfähigkeit von Legirungen, bestehend aus Metallen der Klassen *A* und *B*.

Die gefundenen Werthe für die Legirungen dieser Gruppe sind enthalten in Tab. III S. 209, mit der nach dem Volumen berechneten Leitungsfähigkeit. Hier finden wir merkwürdige Resultate, nämlich dafs manche Legirungen schlechter leiten, als irgend eins der Metalle, aus welchen sie zusammengesetzt sind. Betrachten wir ferner Fig. 2 u. 3 Taf. VII, in welchen die Curven für die Leitungsfähigkeit der Legirungen aus dieser Gruppe gezeichnet sind, so ist es auffällig, wie schnell die Leitungsfähigkeit auf der einen Seite der Curve mit geringem Procentgehalt des Metalls aus Klasse *A* abnimmt, während wir beim Hinübergehen zur andern Seite finden, wie wenig die Leitungsfähigkeit des Metalls aus Klasse *A* durch einen bedeutenden Procentgehalt an Metall der Klasse *B* afficirt wird. Auf diese Thatsache werde ich bei den allgemeinen Schlufsfolgerungen zurückkommen.

Die Legirungen von Blei und Zinn mit grofsen Mengen von Antimon konnten nicht zu Draht geprefst werden wegen ihrer aufserordentlichen Sprödigkeit und Härte. Die Legi-

mina der angewandten Metalle, n und n_1 die Anzahl der Aequivalente der einzelnen Metalle, w und w_1 ihre resp Gewichte, und c und c_1 die Leitungsfähigkeiten der beiden Metalle bedeuten.

1) Die Punkte auf den Linien zeigen den Procentgehalt und die gefundene Leitungsfähigkeit der untersuchten Legirungen an.

rungen von Blei mit überwiegendem Goldgehalt waren so überaus hart, spröde und schwer schmelzbar, dafs sie nicht geprefst werden konnten; selbst Gold, legirt mit 0,25 Proc. Blei, waren wir nicht im Stande zu ziehen, es erschien völlig mürbe und bröcklig. Die meisten der angeführten Gold-Blei-Legirungen waren um Vieles spröder als Glas; bei einigen derselben war in der That mehr als eine Stunde nöthig, um einen Draht von 300mm Länge zu pressen. Dasselbe mufs von den Gold-Zinn-Legirungen gesagt werden, welche, obgleich schmelzbar genug, um geprefst werden zu können, doch wegen ihrer Zerbrechlichkeit eben so lange Zeit erforderten. Silber mit Blei oder Zinn konnte auch nur bis zu gewissen Gränzen geprefst oder gezogen werden, und es ist daher der Theil der Curve, wo keine Drähte zu erhalten waren, durch punktirte Linien angedeutet. Fast zu allen Goldlegirungen, namentlich zu den an Gold reicheren, wurde Gold verwendet, welches durch Algarothpulver niedergeschlagen war (s. Anhang). In Tab. V S. 221 sind einige Versuche mit Legirungen angeführt, die aus einigen käuflichen Metallen mit Blei, Zinn oder Zink bereitet waren. Aus dem Mittel der bei zwei Bestimmungen gefundenen Werthe geht hervor, dafs die betreffenden Metalle sämmtlich zur Klasse *B* gehören, da die Leitungsfähigkeit bedeutend niedriger ist, als die Rechnung verlangt.

4. Ueber die Leitungsfähigkeit von Legirungen zusammengesetzt aus Metallen der Klasse *B*.

Die für diese Gruppe gefundenen Zahlen finden sich in Tab. IV S. 216, die Curven derselben in Fig. 8 Taf. VI. Von den Wismuth-Gold-Legirungen konnten nur sehr wenige bestimmt werden, da wir der grofsen Sprödigkeit halber nicht einmal Gold mit 0,25 Proc. Wismuth zu Draht zu ziehen vermochten. Bei Wismuth-Silber erhielten wir bessere Resultate. Wismuth-Antimon-Legirungen wurden zwar bestimmt, da aber keine übereinstimmenden Resultate zu erzielen waren, so sind die Zahlen nicht angeführt; die Curve schien jedoch den Habitus dieser Gruppe zu besitzen. Bei näherer Be-

trachtung der Gold-Silber-Reihe finden wir, dafs von Au Ag nach beiden Seiten mit Zunahme der Aequivalente ein beinahe gleichmäfsiges Aufsteigen in der Leitungsfähigkeit stattfindet, nämlich:

Au Ag leitet 14,59,
Au_2 Ag und Au Ag_2 leiten respective 16,20 und 16,30,
Au_4 Ag und Au Ag_4 leiten respective 20,91 und 20,94,
Au_6 Ag und Au Ag_6 leiten respective 24,99 und 25,29.

Von diesen Punkten an wird die Differenz gröfser, je mehr wir uns den reinen Metallen nähern. Da nun das Atomvolum des Goldes $= \frac{197}{19,265} = 10,226$, das Atomvolumen des Silbers $= \frac{108}{10,468} = 10,317$, so können wir die Legirung Au Ag aus einem Volume Gold plus einem Volume Silber zusammengesetzt ansehen, und wir mögen innerhalb der obigen Gränzen zu der Legirung Au Ag gleiche Volumtheile von Gold oder Silber hinzufügen: wir erhalten dieselbe Leitungsfähigkeit. Es geht also daraus hervor, dafs Gold und Silber, wenn sie in diesen Gränzen mit einander legirt werden, eine gleiche Leitungsfähigkeit besitzen. Dieselben Betrachtungen lassen sich mit einigen Gold-Kupfer- und Silber-Kupfer-Legirungen anstellen. Die Curven dieser Gruppe zeigen an beiden Seiten ein schnelles Hinuntergehen, das ich bald näher besprechen werde.

5. Allgemeine Schlufsfolgerungen.

Vor Allem wirft sich uns die Frage auf: was sind Legirungen? Sind sie chemische Verbindungen, oder eine Lösung des einen Metalls im andern, oder sind sie mechanische Gemenge? Dann entsteht die Frage: was ist die Ursache der reifsend schnellen Abnahme in der Leitungsfähigkeit.

Die erste dieser Fragen können wir, glaube ich, damit beantworten, dafs die meisten Legirungen lediglich Lösungen eines Metalls im andern sind; dafs wir nur in wenigen Fällen chemische Verbindungen annehmen dürfen, wie z. B. bei einigen der Gold-Zinn- und Gold-Blei-Legirungen;

und dafs wir als mechanische Gemenge einige der Silber-Kupfer- und Wismuth-Zink-Legirungen betrachten können. Die Gründe für diese Annahme sind:

1) Dafs, wenn wir nur mit chemischen Verbindungen zu thun hätten, wir nicht für die Leitungsfähigkeit der Legirungen die Regelmäfsigkeit in den Curven finden würden, welche ohne Zweifel existirt. Denn bei Betrachtung der zu den verschiedenen Gruppen gehörigen Curven sehen wir auf den ersten Blick, dafs jede Gruppe von Legirungen eine Curve von besonderer, deutlich ausgeprägter Form besitzt. So haben wir für die erste eine nahezu gerade Linie. Bei der zweiten zeigt sich ein aufserordentlich schnelles Hinabgehen an der Seite des Metalls aus Klasse *B*, und dann umwendend, geht die Curve in fast gerader Linie zu dem Metall der Klasse *A* hinüber. Für die dritte Gruppe finden wir das schnelle Hinabfallen an beiden Seiten der Curve, und die Drehungspunkte sind durch eine annähernd gerade Linie vereinigt.

Prüfen wir nun den Theil der Curven genauer, in dem die schnelle Abnahme vor sich geht, so finden wir, dafs bei Legirungen von Blei oder Zinn im Allgemeinen noch einmal so viel vom erstern als vom letztern erforderlich ist, um ein Metall der Klasse *B* auf eine gewisse Leitungsfähigkeit hinabzudrücken; z. B. um die Leitungsfähigkeit des Silbers auf 67 zu reduciren, würden 0,9 Vol. Proc. Blei oder etwa 0,5 Vol. Proc. Zinn nöthig seyn, — um sie auf 47,6 zu bringen, werden 1,4 Vol. Proc. Blei oder 0,7 Proc. Zinn verlangt [1]). Ferner, um Wismuth auf die Leitungsfähigkeit von 0,261 zu reduciren, sind 1,4 Vol. Proc. Blei, oder 0,62 Zinn erforderlich, und um es auf den niedrigsten Punkt in der Curve zu bringen, der bei Legirung mit Blei 0,255, bei der Zinn-Legirung 0,254 entspricht, müssen 1,76 Vol. Proc. Blei oder 0,85 Vol. Proc. Zinn hinzugefügt werden.

2) Wir können nicht annehmen, dafs wir an den Drehungspunkten der Curven chemische Verbindungen vor uns haben; denn es ist durchaus nicht wahrscheinlich, dafs es solche geben könnte, die nur 0,6 Proc. Zinn auf 99,4 Proc.

1) Diese Zahlen sind von den Curven abgelesen.

Wismuth, oder 2 Proc. Blei auf 98 Proc. Wismuth, oder 2,6 Proc. Zinn auf 97,4 Proc. Silber etc. etc. enthalten.

3) Dafs die Legirungen an diesen Wendepunkten ihr berechnetes specifisches Gewicht besitzen.

Ueberblicken wir auf Taf. VI Fig. 8 die Curven der Legirungen aus der dritten Gruppe, so könnten wir eher geneigt seyn zu glauben, dafs wir es mit chemischen Verbindungen zu thun hätten. Aber wenn wir in Betracht ziehen (die Gold-Silber-Curve als Typus genommen), dafs die Leitungsfähigkeit des Silbers durch einen geringen Procentgehalt eines andern Metalls so bedeutend erniedrigt wird, dafs dasselbe auch vom Gold gesagt werden mufs, und wenn wir diese Abnahme als wirklich stattgefunden voraussetzen: so finden wir bei Vereinigung der Drehungspunkte, bis zu denen die Leitungsfähigkeit erniedrigt ist, fast genau die Gold-Silber-Curve. Nehmen wir z. B. die Gold-Zinn- und Silber-Zinn-Curven und verbinden durch eine Linie die Drehungspunkte derselben, so erhalten wir dadurch eine Curve, die derjenigen der Gold-Silber-Reihe sehr ähnlich ist. Betrachten wir weiter die Silber-Wismuth-Curve und vergleichen sie in gleicher Weise mit der Zinn-Silber- und Zinn-Wismuth-Curve, so erhalten wir ebenfalls das gleiche Resultat. Die Gold-Wismuth- und Silber-Wismuth-Curven sind fast gleich; nur leiten die Legirungen von Gold und Wismuth etwas schlechter als die von Wismuth und Silber, wie auch erwartet werden konnte, weil Silber ein besserer Leiter als Gold ist.

In Folge dieser Aehnlichkeit der Curven von Legirungen, in denen wir annehmen können, dafs sie Lösungen eines Metalls im andern sind, werden wir in den Stand gesetzt annähernd die Curve von Legirungen aus zwei beliebigen Metallen zu ziehen, sobald wir nur wissen, zu welcher Klasse die Metalle gehören. Auf diese Weise haben wir in der That, ehe eine einzige Kupfer-Gold-Legirung bestimmt war, beinahe genau die Curve gezeichnet, welche nachher gefunden wurde.

Dafs einige Legirungen wirklich chemische Verbindungen sind, können wir aus folgenden Thatsachen schliefsen:

1) Im Allgemeinen finden wir, dafs dann an den Drehungspunkten der Curve die Legirung sich ausdehnt oder zusammenzieht.

2) Wir haben dann keine regelmäfsige Form der Curve (siehe Gold-Zinn, Gold-Blei und Silber-Kupfer), so dafs wir nicht im Stande sind, dieselbe a priori annähernd zu ziehen.

3) Die Legirungen halten an diesen Punkten gröfsere Mengen eines jeden Metalls.

4) Das äufsere Ansehen (krystallinische Form etc.) dieser Legirungen an den Drehungspunkten ist auffällig verschieden. Betrachten wir hiernach z. B. die Gold-Zinn-Curve, die einzige beinahe vollständige dieser Gruppe, und gehen wir von der Zinn-Seite aus, so finden wir ein allmähliches Sinken der Leitungsfähigkeit bis zur Legirung Sn_5Au, von da ein langsames Aufsteigen bis zu Sn_2Au, und von diesem Punkte bis zu $SnAu_2$ wiederum eine allmähliche Abnahme. Aus den oben angeführten Gründen konnten keine Legirungen bestimmt werden zwischen $SnAu_2$ und der, welche 2,7 Proc. Zinn enthält. Von dieser letztern Legirung haben wir eine gerade Linie bis zum reinen Gold schnell aufsteigend. Gehen wir noch einmal von der Zinn-Seite der Curve aus, so mögen wir die Legirungen bis zu Sn_5Au betrachten als eine Lösung einer chemischen Verbindung in reinem Metall, — von Sn_5Au bis Sn_2Au, und von hier bis $SnAu_2$ als Lösungen je zweier chemischen Verbindungen in einander, weil alle diese Punkte durch gerade Linien mit einander verbunden sind, — in dem nicht bestimmten Theile von $SnAu_2$ bis zur Legirung mit 2,7 Proc. Zinn als Lösung einer chemischen Verbindung in irgend einer beliebigen Legirung, und von diesem letzteren Punkte bis zum reinen Gold als eine Lösung einer geringen Menge von Zinn in überschüssigem Gold.

Hinsichtlich ihres spec. Gewichts finden wir, dafs, während Sn_5Au nahezu das berechnete spec. Gewicht besitzt, Sn_2Au eine gröfsere Ausdehnung und $SnAu_2$ eine stärkere Zusammenziehung zeigt, als irgend eine andere der untersuchten Gold-Zinn-Legirungen. Ferner enthalten nun

Sn_5 Au 60 Proc., Sn_2 Au 37 Proc. und Sn Au_2 13 Proc. Zinn; es wäre dies also kein Hindernifs, sie als chemische Verbindungen zu betrachten. In Bezug auf ihr äufseres Ansehen finden wir, dafs Sn Au_2 und Sn_2 Au nicht krystallinisch sind und einen körnigen oder glasigen Bruch zeigen, wogegen Sn_5 Au so überaus krystallinisch ist, dafs beim Zerschlagen der Legirung mit dem Hammer vollständig ausgebildete Spaltungsflächen der Krystalle hervortreten. Hiernach, glaube ich, kann kein Zweifel obwalten, dafs die Unregelmäfsigeit der Gold-Zinn-Curve durch chemische Verbindungen hervorgerufen ist, ebenso die der Gold-Blei-Curve. Dafs einige Legirungen mechanische Gemenge sind, wissen wir aus den Versuchen anderer Beobachter; so erhält man z. B. nach dem Zusammenschmelzen von 17,73 Theilen Wismuth mit 16,12 Theilen Zink zwei Schichten; die obere aus 13,40 Theilen Zink bestehend, die untere Wismuth, mit geringen Mengen von Zink enthaltend. (Fournet, *Ann. de chim. et phys. T.* 54. *p.* 247). Hätten wir aber die Metalle wohl zusammengemischt und schnell abgekühlt, so würden wir eine Legirung erhalten haben, die als mechanisches Gemenge hätte betrachtet werden müssen. Ferner, wenn man nach Levol (*Journ. de Pharm. T.* 17. *p.* 111) Silber und Kupfer zusammenschmilzt und die Masse ruhig in geschmolzenem Zustande erhält, so findet man bei der Analyse von verschiedenen Theilen der Legirung verschiedene procentische Zusammensetzung. Levol fand dies bei allen Legirungen, ausgenommen bei der, welche 28,11 Proc. Kupfer enthält (entsprechend Ag_3 Cu_4) und er betrachtet alle Silber-Kupfer-Legirungen als Gemenge von Ag_3 Cu_4 mit Silber oder Kupfer. Wenn dies der Fall wäre, so würden wir in der Curve von jenem Punkte aus nach den reinen Metallen hin gerade Linien haben; indessen bei Betrachtung derselben finden wir (ausgehend von der Kupfer-Seite), dafs zuerst ein schnelles Hinabgehen Statt hat, verursacht durch die Verunreinigung des Kupfers mit einer geringen Menge von Silber; dann haben wir von der Legirung mit 90 Vol. Proc. Kupfer bis zu der mit 35 Vol. Proc. eine gerade

Linie, in der wir ein Gemenge, oder vielleicht eine Lösung der beiden Legirungen an den Gränzpunkten annehmen könnten. Die Legirungen von 35 Vol. Proc. Kupfer bis zu der mit 28 Proc. könnten wir wiederum als ein Gemenge oder eine gegenseitige Lösung der beiden Endpunktslegirungen betrachten. Diese letztere Legirung nun mit 28 Vol. Proc. oder 25,08 Gew. Proc. Kupfer bildet den niedrigsten Punkt in der Curve und correspondirt ziemlich nahe mit der Legirung $Ag_2 Cu_4$. Von hier aus bis zum Silber könnten wir ein Gemenge oder eine Lösung der erwähnten Legirung mit oder in reinem Metall annehmen. Es drängt sich nun die Wahrscheinlichkeit auf, dafs in der Nähe des Punktes, der die Legirung mit 35 Vol. Proc. Kupfer repräsentirt, ebenfalls eine Verbindung von constanter Zusammensetzung vorhanden sey, da wir sonst eine gerade Linie von der Legirung mit 28 Proc. bis zu der mit 90 Proc. Kupfer hätten erwarten sollen. Es ist natürlich kaum möglich, aus dieser einen Curve irgendwelche sichere Schlüsse zu ziehen, zumal wir es hier aller Wahrscheinlichkeit nach mit mechanischen Gemengen und mit Gemengen aus chemischen Verbindungen und Lösungen des einen Metalls im andern zu thun haben; aus Allem geht aber so viel hervor, dafs wir durch Bestimmung der elektrischen Leitungsfähigkeiten in den Stand gesetzt werden zu zeigen, wo constante Verbindungen sind, indem wir dann sicher in den Curven Unregelmäfsigkeiten finden.

Dafs wir bei den Legirungen der ersten Gruppe nicht mechanische Gemenge, sondern Lösungen des einen Metalls im andern vor uns haben, mag aus der Thatsache hergeleitet werden, dafs die Schmelzpunkte derselben im Allgemeinen tiefer liegen als die berechneten.

Wir kommen jetzt zur zweiten Frage: was ist die Ursache der oft reifsend schnellen Abnahme in der Leitungsfähigkeit? Die einzige Antwort, die ich gegenwärtig darauf zu geben im Stande bin, ist die: sind nicht beinahe alle physikalischen Eigenschaften in einer ähnlichen Weise verändert?

Betrachten wir nämlich zuerst die Legirungen aus Me-

tallen der Klasse *A*, mit theoretischer Leitungsfähigkeit, so finden wir, dafs die meisten ihrer übrigen physikalischen Eigenschaften von denen der Metalle nicht abweichen; wir bemerken z. B. keine Sprödigkeit. Die Legirungen scheinen in der That gleichen Antheil zu nehmen an den Eigenschaften der beiden Metalle, aus denen sie bestehen. Prüfen wir dagegen die Legirungen der zweiten Gruppe, so entdecken wir aufserordentliche Verschiedenheiten. Man legire Gold, das ductilste der Metalle, mit nur kleinen Mengen von Zinn oder Blei: es wird zerbrechlich wie Glas; ferner, man füge zu Silber nur wenige Procente der obigen Metalle: wie sehr werden die Eigenschaften desselben geändert. Das Silber, in reinem Zustande eins der am leichtesten ziehbaren Metalle, waren wir der Sprödigkeit und verringerten Festigkeit wegen zu Draht zu ziehen nicht im Stande, sobald es mit mehr als 3 Proc. Zinn oder 2 Proc. Blei verbunden wurde. Ich will nicht sagen, dafs es durchaus unmöglich wäre, es wurde nur zu wiederholten Malen erfolglos versucht. Auf der andern Seite finden wir keine merkliche Verschiedenheit in der Ductilität, Härte etc. von Zinn oder Blei, wenn legirt mit verhältnifsmäfsig bedeutenden Mengen von Silber. Wir können zehn, ja zwanzig Procent Silber hinzufügen: sie bleiben ductil und lassen sich ohne alle Schwierigkeit zu Draht pressen. Natürlich bei Zinn und Blei in Legirung mit geringeren Quantitäten von Gold ist die Sache etwas verschieden, weil hier chemische Verbindungen ins Spiel kommen; aber nichtsdestoweniger können wir ihnen bis zu 5 Proc. Gold beimischen, ohne ihre Ductilität etc. in einiger Bedeutung zu verändern. Wismuth in Legirung mit Blei oder Zinn wird spröder und verliert in Drahtform bedeutend an Festigkeit; aber Zinn und Blei mit einem verhältnifsmäfsig gröfseren Procentgehalt von Wismuth bewahren immer einen bemerkenswerthen Grad von Dehnbarkeit etc. Nehmen wir endlich die Legirungen der dritten Gruppe. Obgleich wir unter den Gold-Silber- und Gold-Kupfer-Legirungen keine spröden finden, so wissen wir doch, wie hart Gold, Silber oder Kupfer werden, wenn mit

geringen Mengen vom andern Metall verbunden, und dafs sie verhältnifsmäfsig mehr an ihrer Ductilität etc. verlieren durch Hinzufügung kleiner Quantitäten von fremdem Metall, als durch grofse. In Folge dieser Thatsachen können wir nicht erstaunt seyn über die schnelle Abnahme der Leitungsfähigkeit von Metallen aus Klasse *B*, in Legirung mit irgend einem andern Metall; denn wenn wir die meisten der übrigen physikalischen Eigenschaften mehr oder weniger durch Spuren fremder Metalle verändert finden, warum sollten wir dasselbe Resultat nicht auch hier erwartet haben. Finden wir dagegen in den meisten physikalischen Eigenschaften von Legirungen keine bemerkenswerthe Aenderung gegen die der Metalle, wie in der ersten Gruppe und in der zweiten Gruppe auf Seite des Metalls aus Klasse *A*, so werden wir auch eine der Berechnung sich nähernde Leitungsfähigkeit haben.

Es würde sehr interessant seyn, einige der übrigen physikalischen Eigenschaften von Legirungen quantitativ zu bestimmen, um zu sehen, ob diese Eigenschaften in der gleichen ausgeprägten Weise wie die elektrische Leitungsfähigkeit sich ändern, wenn ein Metall der Klasse *B* mit irgend einem andern Metall legirt wird, und ob ähnliche Curven aufzustellen seyen. Ich beabsichtige daher, namentlich von diesem Gesichtspunkte aus, mit der Leitungsfähigkeit für die Wärme zu beginnen. Wir werden dadurch auch sehen können, ob die Classificirung der Metalle, wie sie in dieser Abhandlung aufgestellt ist, eine ausgedehntere Geltung finden werde.

Die spec. Gewichte und Schmelzpunkte der Legirungen stimmen mit der gegebenen Gruppirung nicht überein; aller Wahrscheinlichkeit nach werden es aber Härte, Dehnbarkeit, Leitungsfähigkeit der Wärme etc. etc. thun.

Ich kann diese Abhandlung nicht schliefsen, ohne Dr. M. Holzmann meinen Dank zu sagen für die ausgezeichnete Weise, in welcher er den gröfseren Theil der Bestimmungen ausgeführt hat.

Während ich das Obige niederschrieb, war Herr Calvert so gütig, mir die Abhandlung: »Ueber die relative Fähigkeit der Metalle und Legirungen in Leitung der Wärme«, ausgeführt von ihm selbst und Herrn Johnson[1]), zu senden, und ich fühle mich verpflichtet, einige Bemerkungen über dieselbe hier anzuführen. Es ist hier nicht der geeignete Platz die Verdienste der Methode zu discutiren, welche sie anwandten, sondern ich will nur auf einige Thatsachen Bezug nehmen.

1) Dafs das Kupfer, welches sie benutzten, nicht rein gewesen seyn kann, sonst würden sie nicht »glücklich genug gewesen seyn, Resultate zu erhalten, die mit denen von Professor W. Thomson übereinstimmen, nämlich dafs einige Metalle die Leitungsfähigkeit des Kupfers vermehren, andere dagegen vermindern« (p. 356). Es ist mehr als wahrscheinlich, wie wir an einer andern Stelle zeigen werden, dafs Professor Thomson's Versuche mit Suboxyd haltendem Kupfer angestellt wurden, denn ohne diese Voraussetzung sind seine erhaltenen Resultate unverständlich, da wir in keinem Falle gefunden haben, dafs eine geringe Quantität irgend eines Metalls die Leitungsfähigkeit des reinen Kupfers erhöht.

2) Dafs das Antimon, welches sie aus metantimonsaurem Natron mit Holzkohle reducirten, aller Wahrscheinlichkeit nach Natrium enthielt, da Dexter[2]) bei seiner Arbeit über das Atomgewicht des Antimons, aus metantimonsaurem Natron, selbst nach wiederholter Behandlung mit Salpetersäure, ein Antimon erhielt, welches mit Natrium verunreinigt war, und das er daher noch einmal mit Antimonoxyd umschmelzen mufste. Dieselbe Vorsicht wurde auch von Bunsen[3]) beobachtet bei seiner Arbeit über Trennung des Antimons von Zinn etc.

3) Sie geben nicht an, nach welcher Methode sie *genau* ein, ein halbes und ein Viertel Procent Arsen mit Kupfer

1) *Phil. Trans. Part. II.* 1858.
2) Diese Ann. Bd. 100, S. 563.
3) Lieb. Ann. Bd 106, S. 1.

legirten, was sie jedenfalls gethan haben sollten, da diefs bisher als eine sehr schwere, ja fast unmögliche Operation betrachtet worden ist.

4) Dieselbe Frage kann aufgeworfen werden bei allen ihren Legirungen von Kupfer mit Zink etc.

5) Nichtsdestoweniger sprechen in gewisser Beziehung ihre Resultate für die in dieser Abhandlung gegebene Classification der Metalle.

6) In ihrer Abhandlung über die spec. Gewichte von Legirungen [1]) haben sie ihre Berechnungen auf eine falsche Voraussetzung gegründet, nämlich dafs die spec. Gewichte der Metalle Antheil nehmen an dem der Legirung in dem Verhältnifs ihrer relativen Gewichte, anstatt ihrer relativen Volumina (Siehe meine Abhandlung über die spec. Gewichte von Legirungen); denn sie berechnen nach der Formel:

$$\text{spec. Gew.} = \frac{A\,s + A_1\,s_1}{A + A_1} \text{ anstatt } = \frac{A + A_1}{v + v_1},$$

wenn A und A_1; s und s_1; v und v_1 die resp. Mengen, spec. Gewichte und Atomvolumina bedeuten. Berechnet man z. B. das spec. Gewicht einer Legirung, gemacht aus 1 Grm. Platin und 1 Grm. Aluminium, nach ihrer Methode, so würde

$$\text{spec. Gew.} = \frac{1 . 2{,}5 + 1 . 21{,}45}{1+1} = 11{,}97$$

seyn, während nach der richtigen Weise

$$\text{spec. Gew.} = \frac{1+1}{0{,}4 + 0{,}047} = 4{,}46 \text{ ist.}$$

Ich habe dieses Beispiel gewählt, um den Unterschied zwischen den beiden Berechnungsmethoden recht deutlich zu zeigen, da die Berechnung nach der ersten Formel nur dann richtig ist, wenn die spec. Gewichte der beiden Metalle gleich sind. Denn da $A = vs$ und $A_1 = v_1 s_1$, so erhalten wir bei Substituirung dieser Werthe in der Formel, wenn $s = s_1$:

$$\text{spec. Gew.} = \frac{vss + v_1 s_1 s_1}{vs + v_1 s_1} = \frac{vs + v_1 s_1}{v + v_1} = \frac{A + A_1}{v + v_1}.$$

1) *Phil. Mag.* Novbr. 1859.

7) Man kann auch hier fragen, wie sie es möglich machten, bei Darstellung ihrer Legirungen den Verlust von Quecksilber, Zink etc. zu vermeiden, z. B. bei den Legirungen $Hg\,Sn_6$, $Zn\,Cu_5$ etc. Bei meinen eigenen Versuchen habe ich gefunden, dafs selbst $Hg\,Sn_4$ nicht ohne bedeutenden Quecksilberverlust umgeschmolzen werden kann, und ich bestimmte keine Legirungen von Kupfer mit Zink etc., da es eine bekannte Thatsache ist, dafs Messing stets beim Schmelzen merkbare Mengen von Zink verliert.

8) Sie sagen, dafs alle Amalgame sich ausdehnen, wogegen nach den Versuchen in meiner Arbeit über die spec. Gewichte von sechs Amalgamen sich fünf zusammenziehen; und wenn sie ihre Resultate mit der richtigen Berechnung vergleichen, so werden sie finden, dafs die Amalgame im Allgemeinen eine Contraction zeigen, namentlich wenn beim Schmelzen kein Quecksilber verloren ging.

Tabelle I.

Metall	Leitungsfähigkeit	Temp.	Spec. Gewicht	Atomgewicht
Silber	100,00	0°	10,468	108,0
Kupfer [1])	93,16	19,4	8,921	31,7
Gold	72,88	21,3	19,265	197,0
Aluminium	33,76	19,6	—	—
Zink [2])	27,39	17,6	7,148	32,6
Cadmium	22,10	18,8	8,655	56,0
Eisen	14,14	20,4	—	—
Palladium	12,64	17,2	—	—
Zinn	11,45	21,0	7,294	58,0
Platin	10,53	20,7	—	—
Antimon	4,29	18,7	6,713	122,3
Quecksilber	1,63	22,8	13,573	100,0
Wismuth	1,19	13,8	9,822	208,0

1) Spec. Gew. des geschmolzenen Kupfers siehe Gmelin Bd. III, S. 376.

2) Drei Bestimmungen des spec. Gewichts gaben:

7,150 bei 14°,4
7,149 bei 15 ,0 } Mittel: 7,148 bei 15°,0.
7,146 bei 15 ,5

Tabelle II.

Legirung.	Volum-Procent.	Gefundene Leitungsfähigkeit.	Temperatur.	Mittel der gefundenen Leitungsfähigkeiten.	Temperatur.	Berechnete Leitungsfähigkeit, nach dem Volum.	Differenz.	nach dem Gewicht.	nach dem Aequivalent.
				Blei-Zinn Reihe.					
	von Pb								
		8,17	18°,2						
Pb_6Sn	87,31	8,12	18 ,6	8,13	18°,6	8,22	−0,09	8,29	8,06
		8,09	19 ,0						
		8,28	9 ,0						
Pb_4Sn	82,09	8,20	9 ,0	8,28	9 ,1	8,43	−0,15	8,51	8,22
		8,35	9 ,4						
		8,67	15 ,4						
Pb_2Sn	69,63	8,75	16 ,2	8,71	16 ,0	8,89	−0,18	8,99	8,61
		8,72	16 ,4						
		9,37	15 ,4						
$PbSn$	53,41	9,21	15 ,6	9,29	15 ,7	9,48	−0,19	9,61	9,09
		9,30	16 ,0						
		10,16	15 ,8						
$PbSn_2$	36,43	10,07	15 ,8	10,15	15 ,9	10,11	+0,04	10,22	9,71
		10,21	16 ,0						
		10,56	16 ,0						
$PbSn_4$	22,28	10,64	16 ,2	10,57	16 ,2	10,63	−0,06	10,71	10,31
		10,50	16 ,5						
		10,70	18 ,2						
$PbSn_6$	16,04	10,85	18 ,6	10,78	18 ,6	10,86	−0,08	10,92	10,60
		10,79	19 ,0						
				Zinn-Cadmium Reihe.					
	von Sn								
		12,82	22°,0						
Sn_6Cd	88,06	12,63	22 ,1	12,72	22°,1	12,72		12,97	12,94
		12,71	22 ,1						
		13,39	22 ,0						
Sn_4Cd	83,10	13,13	22 ,2	13,23	22 ,3	13,25	−0,02	13,58	13,52
		13,17	22 ,6						
		14,58	20 ,0						
Sn_2Cd	71,08	14,30	20 ,2	14,44	20 ,2	14,53	−0,09	15,00	14,92
		14,45	20 ,4						
		16,16	20 ,8						
$SnCd$	55,14	16,14	21 ,0	16,14	20 ,9	16,23	−0,09	16,77	16,68
		16,12	21 ,0						

Legirung.	Volum-Procent.	Gefundene Leitungsfähigkeit.	Temperatur.	Mittel der gefundenen Leitungsfähigkeiten.	Temperatur.	Berechnete Leitungsfähigkeit, nach dem Volum.	Differenz.	nach dem Gewicht	nach dem Aequivalent
		18,52	19°,0						
$SnCd_2$	38,06	18,25	19 ,7	18,36	19°,6	18,05	+0,31	18,55	18,47
		18,31	20 ,0						
		19,72	20 ,1						
$SnCd_4$	23,50	19,42	20 ,3	19,62	20 ,3	19,60	+0,02	19,97	19,91
		19,71	20 ,5						
		20,55	20 ,2						
$SnCd_6$	17,00	20,28	20 ,7	20,42	20 ,5	20,29	+0,13	20,58	20,53
		20,44	20 ,6						
			Zinn-Zink Reihe.						
	von Sn								
		12,77	21°,2						
Sn_6Zn	91,28	12,68	21 ,4	12,66	21°,3	12,84	—0,18	13,72	12,81
		12,63	21 ,4						
		13,34	20 ,0						
Sn_4Zn	87,46	13,35	20 ,0	13,22	20 ,0	13,45	—0,14	14,64	13,41
		13,26	20 ,0						
		15,40	20 ,0						
Sn_2Zn	77,71	15,25	20 ,0	15,28	20 ,0	15,00	+0,28	16,76	14,95
		15,20	20 ,0						
		17,32	19 ,8						
$SnZn$	63,56	17,36	19 ,8	17,35	19 ,9	17,26	+0,09	19,42	17,18
		17,36	20 ,2						
		19,57	21 ,0						
$SnZn_2$	46,58	19,67	21 ,0	19,67	22 ,1	19,96	—0,29	22,08	19,88
		19,67	21 ,4						
		22,23	20 ,0						
$SnZn_4$	30,36	22,42	20 ,0	22,28	20 ,1	22,55	—,017	24,20	22,48
		22,18	20 ,2						
			Cadmium-Zink Reihe.						
	von Cd								
		22,45	18°,9						
Cd_6Zn	89,49	22,50	19 ,8	22,48	19°,4	22,65		22,77	22,57
		22,40	19 ,6						
		22,71	20°,2						
Cd_4Zn	85,02	22,98	20 ,3	22,86	20 ,3	22,90		23,16	22,77
		22,88	20 ,3						
		23,38	21 ,2						
Cd_2Zn	73,94	23,53	21 ,8	23,45	21 ,3	23,48		23,86	23,29
		23,45	21 ,0						

Legirung.	Volum-Procent.	Gefundene Leitungsfähigkeit.	Temperatur.	Mittel der gefundenen Leitungsfähigkeiten.	Temperatur.	Berechnete Leitungsfähigkeit, nach dem Volum	Differenz.	nach dem Gewicht.	nach dem Aequivalent.
Cd Zn	58,66	23,80 23,86 23,94	22°,2 22 ,0 22 ,4	23,87	22°,3	24,29		24,74	24,65
Cd Zn_2	41,50	24,02 24,30 24,07	22 ,2 22 ,0 22 ,4	24,13	22 ,2	25,19		25,63	24,95
Cd Zn_4	26,19	25,32 25,04 25,08	20 ,2 20 ,3 20 ,3	25,15	20 ,3	26,00		26,33	25,80
Cd Zn_6	19,12	25,91 25,78 25,90	19 ,6 20 ,0 20 ,4	25,86	20 ,0	26,38		26,63	26,21

Blei-Cadmium Reihe.

Legirung.	Volum-Procent.	Gefundene Leitungsfähigkeit.	Temperatur.	Mittel der gefundenen Leitungsfähigkeiten.	Temperatur.	Berechnete Leitungsfähigkeit, nach dem Volum	Differenz.	nach dem Gewicht.	nach dem Aequivalent.
	von Pb								
Pb_6 Cd	89,43	8,46 8,28 8,41	22°,0 22 ,1 22 ,2	8,38	22°,1	9,29	−0,91	9,82	8,95
Pb_4 Cd	84,93	8,99 9,08 8,89	23 ,0 23 ,6 22 ,5	8,99	23 ,0	9,93	−0,94	10,64	9,48
Pb_2 Cd	73,81	10,26 10,13 10,22	18 ,0 18 ,6 19 ,0	10,20	18 ,5	11,52	−1,32	12,55	10.82
Pb Cd	58,49	12,59 12,75 12,48	21 ,5 21 ,8 22 ,0	12,61	21 ,8	13,72	−1,11	14,93	12,79
Pb Cd_2	41,33	14,63 14,66 14,61	21 ,2 21 ,8 21 ,3	14,63	21 ,2	16,18	−1,55	17,32	15,21
Pb Cd_4	26,05	17,61 17,97 17,53	20 ,0 20 ,7 21 ,4	17,70	20 ,7	18,37	−0,67	19,23	17,57
Pb Cd_6	19,02	18,92 19,00 19,01	21 ,6 21 ,6 21 ,0	18,98	21 ,4	19,38	−0,40	20,05	18,72

Tabelle III.

Legirung.	Volum-Procent.	Gefundene Leitungsfähigkeit.	Temp.	Mittel.	Temp.	Leitungsfähigkeit berechnet nach dem Volum.
		Wismuth-Blei Reihe.				
	von Bi					
$Bi_{160}Pb$	99,73	0,901 0,911 0,901	25°,6 25 ,8 26 ,0	0,904	25°,8	1,208
$Bi_{125}Pb$	99,66	0,605 0,606 0,620	23 ,7 23 ,7 23 ,9	0,610	23 ,8	1,213
$Bi_{100}Pb$	99,57	0,437 0,422 0,424	24 ,6 24 ,9 25 ,0	0,428	24 ,8	1,218
$Bi_{85}Pb$	99,50	0,307 0,308 0,315	25 ,3 25 ,7 25 ,8	0,310	25 ,6	1,223
$Bi_{70}Pb$	99,39	0,289 0,291 0,293	25 ,0 25 ,0 25 ,0	0,291	25 ,0	1,23
$Bi_{48}Pb$	99,11	0,271 0,269 0,270	21 ,2 21 ,3 21 ,4	0,270	21 ,3	1,25
$Bi_{30}Pb$	98,59	0,264 0,261 0,259	22 ,6 23 ,0 23 ,2	0,261	22 ,9	1,28
$Bi_{24}Pb$	98,24	0,256 0,257 0,258	24 ,0 24 ,2 24 ,1	0,257	24 ,1	1,31
$Bi_{20}Pb$	97,89	0,275 0,268 0,271	23 ,8 24 ,0 24 ,1	0,271	24 ,0	1,33
$Bi_{14}Pb$	97,01	0,289 0,289 0,288	23 ,8 23 ,8 24 ,0	0,289	23 ,9	1,39
$Bi_{12}Pb$	96,54	0,303 0,301 0,305	23 ,0 23 ,5 24 ,0	0,303	23 ,5	1,42
$Bi_{10}Pb$	95,87	0,316 0,314 0,310	21 ,0 21 ,3 21 ,5	0,313	21 ,3	1,46
$Bi_{8}Pb$	91,89	0,357 0,358 0,356	22 ,0 22 ,9 23 ,0	0,357	22 ,6	1,53

Legirung.	Volum-Procent.	Gefundene Leitungsfähigkeit.	Temp.	Mittel.	Temp.	Leitungsfähigkeit berechnet nach dem Volum.
Bi_6Pb	93,31	0,402 0,402 0,412	21°,2 21 ,4 21 ,8	0,405	21°,5	1,63
Bi_4Pb	90,28	0,513 0,522 0,527	19 ,8 20 ,0 20 ,2	0,521	20 ,0	1,83
Bi_2Pb	82,29	0,856 0,872 0,850	19 ,8 19 ,8 20 ,0	0,859	19 ,9	2,35
$BiPb$	69,91	1,44 1,40 1,38	19 ,2 19 ,2 19 ,2	1,41	19 ,2	3,17
$BiPb_2$	53,74	2,09 2,12 2,07	21 ,6 22 ,4 22 ,6	2,09	22 ,2	4,23
$BiPb_4$	36,74	2,83 2,88 2,89	22 ,7 22 ,8 22 ,0	2,87	22 ,5	5,35
$BiPb_6$	27,91	3,45 3,49 3,47	20 ,8 21 ,5 21 ,6	3,47	21 ,3	5,93
$BiPb_8$	22,50	4,00 4,05 4,01	21 ,6 21 ,6 21 ,8	4,02	21 ,7	6,29
$BiPb_{10}$	18,85	4,32 4,35 4,38	20 ,8 20 ,8 21 ,0	4,35	20 ,9	6,53
$BiPb_{24}$	8,83	5,51 5,59 5,54	24 ,2 24 ,5 24 ,5	5,55	24 ,4	7,19
$BiPb_{100}$	2,27	7,00 7,11 6,97	23 ,9 24 ,0 24 ,2	7,03	24 ,0	7,62

Antimon-Blei Reihe.

	von Sb					
Sb_2Pb	80,00	2,92 2,84 2,83	24°,0 24 ,3 24 ,3	2,86	24°,2	4,99
$SbPb$	66,67	3,26 3,29 3,37	26 ,2 26 ,4 26 ,3	3,31	26 ,3	5,45

Legirung.	Volum-Procent.	Gefundene Leitungsfähigkeit.	Temp.	Mittel.	Temp.	Leitungsfähigkeit berechnet nach dem Volum.
		3,99	23°,2			
$SbPb_2$	50,00	3,94	23 ,3	3,93	23°,4	6,03
		3,85	23 ,7			
		4,81	24 ,0			
$SbPb_4$	33,33	4,67	24 ,0	4,72	24 ,1	6,61
		4,67	24 ,2			
		5,48	26 ,0			
$SbPb_6$	25,00	5,52	26 ,1	5,52	26 ,1	6,90
		5,55	26 ,3			
		5,98	25 ,2			
$SbPb_{10}$	16,66	6,05	25 ,5	6,03	25 ,4	7,19
		6,06	25 ,5			
		6,69	25 ,5			
$SbPb_{20}$	9,09	6,61	25 ,5	6,64	25 ,5	7,45
		6,63	25 ,5			
		7,04	23 ,5			
$SbPb_{50}$	3,85	7,06	23 ,7	7,09	23 ,7	7,64
		7,16	23 ,9			

Blei-Gold Reihe.

	von Pb					
		5,89	24°,0			
$Pb_{20}Au$	94,96	5,83	26 ,0	5,84	25°,4	11,23
		5,81	26 ,2			
		4,36	22 ,8			
$Pb_{10}Au$	89,91	4,30	23 ,0	4,31	23 ,0	14,34
		4,28	23 ,1			
		3,79	26 ,0			
Pb_8Au	87,70	3,79	26 ,0	3,76	26 ,1	15,78
		3,71	26 ,2			
		2,83	19 ,6			
Pb_6Au	84,25	2,85	19 ,8	2,83	19 ,7	18,03
		2,81	19 ,8			
		3,02	21 ,6			
Pb_4Au	78,10	3,01	22 ,4	3,01	22 ,3	22,04
		3,00	22 ,8			
		3,60	16 ,0			
Pb_2Au	64,07	3,58	17 ,0	3,59	16 ,8	31,18
		3,59	17 ,4			

Legirung.	Volum-Procent.	Gefundene Leitungsfähigkeit.	Temp.	Mittel.	Temp.	Leitungsfähigkeit berechnet nach dem Volum.
		Blei-Silber Reihe.				
	von Pb					
		7,87	25°,2			
Pb_{50} Ag	97,69	7,91	25 ,4	7,91	25°,3	9,81
		7,95	25 ,4			
		8,14	24 ,0			
Pb_{20} Ag	94,64	8,03	24 ,0	8,06	25 ,3	12,71
		8,01	25 ,0			
		8,50	26 ,4			
Pb_8 Ag	87,60	8,49	26 ,6	8,49	26 ,6	19,20
		8,48	26 ,8			
		9,02	26 ,0			
Pb_4 Ag	77,94	9,00	26 ,2	8,98	26 ,1	28,11
		8,92	26 ,2			
		10,72	14 ,8			
Pb_2 Ag	63,86	10,64	16 ,0	10,68	15 ,6	41,10
		10,67	16 ,0			
		11,60	16 ,0			
Pb Ag	46,96	11,81	16 ,6	11,69	16 ,5	56,73
		11,66	16 ,8			
		15,95	13 ,6			
Pb Ag_2	30,64	15,45	13 ,8	15,63	13 ,9	71,74
		15,48	14 ,3			
		47,66	23 ,5			
Pb u. Ag	1,39	47,81	24 ,0	47,92	23 ,8	98,72
		47,70	24 ,0			
		67,36	22 ,0			
Pb u. Ag	0,89	66,92	24 ,0	67,13	23 ,4	99,18
		67,11	24 ,2			

In den beiden letzten Legirungen wurde die Menge des Silbers durch Analyse nachgewiesen.

Legirung.	Volum-Procent.	Gefundene Leitungsfähigkeit.	Temp.	Mittel.	Temp.	Leitungsfähigkeit berechnet nach dem Volum.
		Wismuth-Zinn Reihe.				
	von Bi					
		1,08	25°,0			
Bi_{200} Sn	99,81	1,08	25 ,2	1,08	25°,2	1,21
		1,07	25 ,3			
		0,420	27 ,0			
Bi_{90} Sn	99,58	0,414	27 ,0	0,418	27 ,2	1,23
		0,421	27 ,2			
		0,262	26 ,2			
Bi_{60} Sn	99,38	0,267	26 ,4	0,264	26 ,3	1,25
		0,262	26 ,4			

Legirung.	Volum-Procent.	Gefundene Leitungsfähigkeit.	Temp.	Mittel.	Temp.	Leitungsfähigkeit berechnet nach dem Volum.
		0,246	26°,7			
$Bi_{44}Sn$	99,15	0,244	26 ,9	0,245	26°,8	1,28
		0,244	26 ,9			
		0,256	23 ,6			
$Bi_{30}Sn$	98,76	0,253	23 ,8	0,255	24 ,1	1,32
		0,256	24 ,8			
		0,352	24 ,4			
$Bi_{10}Sn$	96,38	0,357	24 ,8	0,356	24, 7	1,56
		0,360	24 ,8			
		0,513	29 ,6			
Bi_6Sn	94,11	0,515	29 ,8	0,513	29 ,7	1,79
		0,510	29 ,7			
		0,630	29 ,4			
Bi_4Sn	91,42	0,629	29 ,6	0,632	29 ,6	2,07
		0,637	29 ,8			
		1,03	30 ,0			
Bi_2Sn	84,19	1,02	29 ,9	1,04	29 ,4	2,81
		1,06	29 ,9			
		2,22	28 ,3			
BiSn	72,70	2,23	28 ,5	2,24	28 ,5	3,99
		2,28	28 ,7			
		3,93	25 ,6			
$BiSn_2$	57,19	3,97	25 ,7	3,96	25 ,7	5,59
		3,97	25 ,8			
		5,84	23 ,0			
$BiSn_4$	40,05	5,85	24 ,2	5,84	23 ,9	7,35
		5,83	24 ,4			
		7,02	27 ,8			
$BiSn_6$	30,81	7,12	28 ,0	7,04	27 ,9	8,29
		6,99	28 ,0			
		7,79	24 ,8			
$BiSn_8$	25,04	7,82	24 ,8	7,82	24 ,9	8,89
		7,84	25 ,0			
		10,22	24 ,0			
$BiSn_{44}$	5,73	10,43	24 ,4	10,41	24 ,2	10,86
		10,57	24 ,3			

Antimon-Zinn Reihe.

	von Sb					
		6,03	20°,8			
$SbSn_4$	36,42	6,04	20 ,7	6,07	20°,7	8,84
		6,15	20 ,7			

Legirung.	Volum-Procent.	Gefundene Leitungsfähigkeit.	Temp.	Mittel.	Temp.	Leitungsfähigkeit berechnet nach dem Volum.
		6,63	20°,3			
$SbSn_6$	27,63	6,56	20 ,3	6,56	20°,4	9,47
		6,50	20 ,5			
$SbSn_{10}$	18,64			7,21	27 ,0	10,12
		7,66	27 ,4			
$SbSn_{20}$	10,28	7,66	27 ,4	7,70	27 ,4	10,71
		7,78	27 ,4			
		8,52	27 ,0			
$SbSn_{40}$	5,42	8,48	27 ,0	8,49	27 ,0	11,06
		8,47	27 ,0			
		9,62	25 ,2			
$SbSn_{100}$	2,24	9,64	25 ,8	9,62	25 ,7	11,29
		9,60	26 ,0			
		10,01	27 ,7			
$SbSn_{200}$	1,13	9,91	27 ,9	9,98	27 ,9	11,37
		10,02	28 ,0			

Von der Legirung $SbSn_{10}$ ist das Mittel aus zehn nicht übereinstimmenden Versuchen angegeben, welche zwischen 6,70 und 7,70 lagen.

Zinn-Gold Reihe.

Legirung.	Volum-Procent. von Sn	Gefundene Leitungsfähigkeit.	Temp.	Mittel.	Temp.	Leitungsfähigkeit berechnet nach dem Volum.
		11,21	24°,9			
$Sn_{100}Au$	98,73	11,05	22 ,0	11,11	23°,6	12,23
		11,07	24 ,0			
		9,89	23 ,8			
$Sn_{30}Au$	95,89	9,89	23 ,8	9,97	23 ,8	13,98
		10,12	23 ,8			
		9,31	23 ,9			
$Sn_{18}Au$	93,33	9,11	24 ,0	9,18	24 ,2	15,55
		9,11	24 ,7			
		7,66	19 ,8			
$Sn_{12}Au$	90,32	7,81	19 ,8	7,76	19 ,8	17,40
		7,81	19 ,8			
		6,05	20 ,2			
Sn_8Au	86,15	6,19	20 ,0	6,13	19 ,2	19,96
		6,16	17 ,4			
		4,97	21 ,6			
Sn_6Au	82,35	4,99	21 ,6	4,98	21 ,7	22,30
		4,98	21 ,8			
		4,30	21 ,2			
Sn_5Au	79,54	4,25	21 ,2	4,28	21 ,3	24,03
		4,30	21 ,5			

Legirung.	Volum-Procent.	Gefundene Leitungsfähigkeit.	Temp.	Mittel.	Temp.	Leitungsfähigkeit berechnet nach dem Volum.
		5,15	21°,4			
Sn_4Au	75,67	5,10	22 ,8	5,12	22 ,3	26,41
		5,11	22 ,8			
		8,86	20 ,6			
Sn_3Au	70,00	8,80	21 ,0	8,86	21 ,0	29,90
		8,92	21 ,5			
		14,18	17 ,4			
Sn_2Au	60,87	14,08	18 ,2	14,27	18 ,1	35,51
		14,54	18 ,6			
		8,91	14 ,6			
Sn Au	43,75	8,85	16 ,0	8,88	15 ,9	46,03
		8,89	17 ,2			
		5,20	14 ,0			
$SnAu_2$	28,00	5,15	17 ,0	5,18	15 ,0	55,72
		5,19	14 ,0			
		13,14	20 ,6			
Sn Au	2,11	13,10	21 ,6	13,12	21 ,4	71,58
		13,13	20 ,0			
		19,84	18 ,4			
Sn Au	1,17	19,43	19 ,0	19,59	18 ,8	72,16
		19,51	19 ,0			

Das Gold wurde in den beiden letzten Legirungen quantitativ bestimmt.

Zinn-Silber Reihe.

	von Sn					
		11,29	21°,8			
$Sn_{180}Ag$	99,28	11,37	21 ,8	11,37	21°,9	12,08
		11,46	22 ,0			
		11,52	20 ,6			
$Sn_{50}Ag$	99,47	11,34	20 ,0	11,46	20 ,3	13,69
		11,51	20 ,2			
		11,41	19 ,8			
$Sn_{36}Ag$	96,52	11,49	20 ,4	11,46	20 ,3	14,53
		11,48	20 ,6			
		11,65	20 ,3			
$Sn_{24}Ag$	94,87	11,57	20 ,3	11,57	20 ,3	15,99
		11,49	20 ,2			
		11,62	19 ,7			
$Sn_{18}Ag$	93,28	11,51	20 ,0	11,56	20 ,1	17,40
		11,55	20 ,6			
		11,56	20 ,4			
$Sn_{12}Ag$	90,25	11,58	20 ,5	11,53	20 ,1	20,09
		11,46	19 ,5			

Legirung.	Volum-Procent.	Gefundene Leitungsfähigheit.	Temp.	Mittel.	Temp.	Leitungsfähigkeit berechnet nach dem Volum.
Sn_6Ag	82,23	12,22 12,17 12,28	23°,7 23 ,3 23 ,0	12,23	23°,3	27,19
Sn_4Ag	75,51	12,70 12,40 12,65	19 ,7 19 ,8 20 ,0	12,58	19 ,8	33,14
Sn_2Ag	60,66	14,40 14,75 13,91	20 ,3 20 ,8 20 ,8	14,35	20 ,6	46,29
Sn Ag	2,01	23,97 23,86 24,01	20 ,5 20 ,5 20 ,7	23,95	20 ,6	98,22
Sn Ag	0,93	35,57 36,08 35,47	20 ,6 20 ,8 20 ,8	35,70	20 ,7	99,17

In den beiden letzten Legirungen wurde das Silber quantitativ bestimmt.

Tabelle IV.

Wismuth-Gold Reihe.

	von Bi					
$Bi_{90}Au$	99,47	1,02 1,01 1,00	23°,5 24 ,0 24 ,4	1,01	24°,0	1,57
$Bi_{40}Au$	98,81	0,993 0,990 1,010	21 ,5 21 ,7 21 ,7	0,998	21 ,6	2,04
$Bi_{20}Au$	97,64	1,08 1,10 1,10	19 ,7 20 ,0 20 ,0	1,09	19 ,9	2,88
Bi_8Au	94,31	1,25 1,26 1,25	21 ,7 21 ,9 22 ,6	1,25	21 ,9	5,27
Bi_4Au	89,23	1,41 1,43 1,43	22 ,6 22 ,7 22 ,6	1,42	22 ,6	8,92
Bi_2Au	80,55	1,80 1,85 1,81	13 ,4 13 ,8 14 ,0	1,82	13 ,7	15,14
Bi Au	67,43	2,90 2,98 2,98	15 ,8 14 ,2 15 ,0	2,95	14 ,3	24,55

Legirung.	Volum-Procent.	Gefundene Leitungsfähigkeit.	Temp.	Mittel.	Temp.	Leitungsfähigkeit berechnet nach dem Volum.
		Wismuth-Silber Reihe.				
	von Bi					
$Bi_{200}Ag$	99,76	1,11 1,12 1,13	21°,5 21 ,0 21 ,5	1,12	21°,3	1,43
$Bi_{50}Ag$	99,04	1,08 1,12 1,12	21 ,4 21 ,5 21 ,2	1,11	21 ,4	2,14
$Bi_{24}Ag$	98,01	1,14 1,14 1,15	21 ,5 21 ,5 21 ,3	1,14	21 ,4	3,16
$Bi_{12}Ag$	96,10	1,34 1,29 1,33	18 ,9 20 ,3 20 ,5	1,32	19 ,9	5,05
Bi_6Ag	92,49	1,64 1,65 1,67	21 ,5 21 ,5 21 ,8	1,65	21 ,6	8,61
Bi_4Ag	89,15	1,78 1,77 1,78	20 ,1 20 ,4 20 ,4	1,78	20 ,3	11,92
Bi_2Ag	80,42	2,48 2,47 2,41	20 ,0 20 ,0 20 ,2	2,45	20 ,1	20,54
Bi Ag	67,23	3,33 3,32 3,26	21 ,0 21 ,5 21 ,8	3,30	21 ,4	33,56
$BiAg_2$	50,64	4,60 4,78 4,60	22 ,2 22 ,4 22 ,5	4,66	22 ,4	49,95
$BiAg_4$	33,91	7,95 8,11 8,18	19 ,7 20 ,6 20 ,5	8,08	20 ,3	66,49
Bi u. Ag	2,33	48,33 47,34 47,94	22 ,6 22 ,0 24 ,2	47,87	22 ,9	97,70

Die Menge des Silbers in der letzten Legirung wurde analytisch bestimmt.

Legirung.	Volum-Procent.	Gefundene Leitungsfähigkeit.	Temp.	Mittel.	Temp.	Leitungsfähigkeit berechnet nach dem Volum.
		Gold-Kupfer Reihe.				
	von Au					
Au u. Cu	97,72	46,59 46,64 46,76	18°,6 19 ,4 19 ,4	46,66	19°,1	73,34

Legirung.	Volum-Procent.	Gefundene Leitungsfähigkeit.	Temp.	Mittel.	Temp.	Leitungsfähigkeit berechnet nach dem Volum.
		32,97	19°,4			
Au u. Cu	95,67	32,94	19 ,4	33,01	19°,4	73,75
		33,11	19 ,4			
		22,23	17 ,5			
Au u. Cu	91,54	22,65	18 ,2	22,45	17 ,9	74,58
		22,46	18 ,1			
		15,22	20 ,2			
Au u. Cu	83,83	15,38	20 ,3	15,35	20 ,3	76,16
		15,44	20 ,3			
		12,41	19 ,0			
Au u. Cu	73,15	12,80	19 ,8	12,66	19 ,6	78,32
		12,77	20 ,0			
		11,31	17 ,2			
Au u. Cu	53,20	11,55	18 ,0	11,45	17 ,8	82,37
		11,50	18 ,2			
		12,55	20 ,0			
Au u. Cu	38,05	12,52	20 ,2	12,49	20 ,1	85,44
		12,40	20 ,1			
		13,93	17 ,0			
Au u. Cu	31,07	13,94	17 ,2	14,00	17 ,1	86,91
		14,14	17 ,2			
		19,79	16 ,8			
Au u. Cu	19,36	19,82	17 ,0	19,86	16 ,9	89,23
		19,98	17 ,0			
		28,59	19 ,4			
Au u. Cu	11,43	28,61	19 ,5	28,74	19 ,5	90,84
		29,03	19 ,6			
		32,97	17 ,0			
Au u. Cu	9,06	33,34	17 ,0	33,16	17 ,0	91,32
		33,18	17 ,0			
		53,20	18 ,0			
Au u. Cu	3,53	53,09	18 ,2	53,18	18 ,0	92,44
		53,25	18 ,1			
		65,10	18 ,0			
Au u. Cu	1,64	65,80	18 ,2	65,36	18 ,1	92,82
		66,00	18 ,1			

Die Menge des Goldes wurde in sämmtlichen Legirungen dieser Reihe durch die Analyse festgestellt.



Legirung.	Volum-Procent.	Gefundene Leitungsfähigkeit.	Temp.	Mittel.	Temp.	Leitungsfähigkeit berechnet nach dem Volum.
		Gold-Silber Reihe.				
	von Au					
$Au_{84}Ag$	98,81	59,41 59,41 58,46	24°,7 25 ,0 25 ,5	59,09	25°,1	73,25
$Au_{56}Ag$	98,23	52,60 53,23 53,90	25 ,6 25 ,7 25 ,8	53,24	25 ,7	73,41
$Au_{36}Ag$	97,27	48,86 48,79 48,92	25 ,8 25 ,8 26 ,0	48,86	25 ,9	73,67
$Au_{16}Ag$	94,07	37,93 37,87 38,57	26 ,2 26 ,4 26 ,5	38,12	26 ,4	74,54
Au_8Ag	88,80	28,47 28,22 29,06	26 ,6 26 ,6 26 ,6	28,58	26 ,6	75,96
Au_6Ag	85,61	25,12 24,96 24,90	21 ,2 21 ,4 22 ,0	24,99	21 ,5	76,83
Au_4Ag	79,86	20,86 20,95 20,91	20 ,8 21 ,0 21 ,2	20,91	20 ,2	78,38
Au_2Ag	66,47	16,29 16,08 16,22	20 ,0 20 ,2 20 ,4	16,20	21 ,0	82,01
$AuAg$	49,79	14,68 14,50 14,60	22 ,0 22 ,2 22 ,5	14,59	22 ,2	86,52
$AuAg_2$	33,14	16,32 16,25 16,31	19 ,6 20 ,0 20 ,0	16,30	19 ,9	91,03
$AuAg_4$	19,86	21,00 20,86 20,86	21 ,0 21 ,2 21 ,4	20,91	21 ,2	94,62
$AuAg_6$	14,18	25,36 25,22 25,18	19 ,0 20 ,2 20 ,4	25,29	19 ,9	96,16
$AuAg_8$	11,02	29,93 29,69 30,00	19 ,3 19 ,5 19 ,8	29,87	19 ,5	97,02

Legirung.	Volum-Procent.	Gefundene Leitungsfähigkeit.	Temp.	Mittel.	Temp.	Leitungsfähigkeit berechnet nach dem Volum.
		41,16	20°,2			
$AuAg_{16}$	5,84	41,18	20 ,6	41,19	20°,5	98,42
		41,24	20 ,7			
		56,41	23 ,6			
$AuAg_{36}$	2,68	56,72	23 ,8	56,54	23 ,8	99,27
		56,49	24 ,0			
		61,05	21 ,8			
$AuAg_{56}$	1,74	60,27	22 ,0	60,63	21 ,9	99,58
		60,56	21 ,9			
		73,95	21 ,9			
$AuAg_{84}$	1,17	73,40	22 ,2	73,85	22 ,1	99,68
		74,19	22 ,2			
		Kupfer-Silber Reihe.				
	von Cu					
		87,61	20°,6			
Cu u. Ag	98,96	86,65	20 ,6	86,91	20°,7	93,23
		86,46	21 ,0			
		80,01	19 ,6			
Cu u. Ag	97,94	79,21	19 ,8	79,38	19 ,7	93,30
		78,93	19 ,8			
		75,09	19 ,8			
Cu u. Ag	94,84	76,21	20 ,0	75,64	20 ,0	93,51
		75,62	20 ,2			
		70,52	21 ,0			
Cu u. Ag	89,83	69,38	21 ,2	69,92	21 ,1	93,86
		69,86	21 ,2			
		67,74	18 ,6			
Cu u. Ag	78,33	67,52	19 ,0	67,82	18 ,8	94,64
		68,19	18 ,8			
		68,37	19 ,0			
Cu u. Ag	67.45	68,00	19 ,0	67,90	19 ,0	95,38
		67,33	19 ,0			
		68,28	24 ,0			
Cu u. Ag	63,29	67,88	22 ,2	68,18	22 ,2	95,67
		68,31	22 ,5			
		67,12	18 ,9			
Cu u. Ag	45,37	67,55	19 ,0	67,43	19 ,0	95,89
		67,61	19 ,0			
		65,13	19 ,5			
Cu u. Ag	38,87	64,54	19 ,6	64,94	19 ,6	97,34
		65,15	19 ,8			

Legirung.	Volum-Procent.	Gefundene Leitungsfähigkeit.	Temp.	Mittel.	Temp.	Leitungsfähigkeit berechnet nach dem Volum.
Cu u. Cu	28,21	68,25 62,55 62,30	17°,4 17 ,2 17 ,0	62,71	17°,2	98,07
Cu u. Ag	17,84	63,83 63,48 63,82	17 ,0 17 ,0 17 ,0	63,71	17 ,0	98,74
Cu u. Ag	13,15	67,86 67,50 66,96	17 ,0 17 ,6 18 ,0	67,44	17 ,5	99,10
Cu u. Ag	6,12	75,19 74,37 73,87	16 ,5 16 ,8 17 ,0	74,48	16 ,8	99,58
Cu u. Ag	3,23	78,32 78,60 77,78	17 ,0 17 ,0 17 ,2	78,23	17 ,1	95,78
Cu u. Ag	2,01	84,69 83,42 83,31	16 ,8 17 ,0 17 ,2	83,80	17 ,0	99,86

In allen Legirungen dieser Reihe wurde die Menge des Silbers analytisch bestimmt.

Tabelle V.

Hg Sn		3,82 3,74	22°,0 22 ,0	33,78	22°,0	
Pb und 0,10 Pd		6,22 6,22	24 ,5 24 ,5	6,22	24 ,5	
Sn und 0,10 Pd		9,02 9,10	24 ,0 24 ,5	9,06	24 ,2	
Pb und 0,10 Pt		5,21 5,15	21 ,2 21 ,5	5,18	21 ,4	
Sn und 0,10 Pt		9,38 9,37	21 ,0 22 ,2	9,37	21 ,1	
Sn und 0,25 Fe		9,82 9,60	20 ,5 20 ,5	9,71	20 ,5	
Sn und 0,10 Al		23,94 24,10	24 ,4 24 ,5	24,02	24 ,5	

London, im November 1859.

III. *Ueber die elektrische Leitungsfähigkeit des reinen Kupfers und deren Verminderung durch Metalloïde und Metalle;* *von A. Matthiefsen und M. Holzmann.*

Da die elektrische Leitungsfähigkeit käuflicher Kupfersorten öfters so aufserordentlich niedrig gefunden wird, ohne dafs bedeutendere Mengen von Verunreinigung darin enthalten wären, so schien es von Interesse, den Einflufs etwas genauer zu untersuchen, welchen nicht allein fremde Metalle, sondern namentlich auch Metalloïde auf die Leitungsfähigkeit des reinen Kupfers ausüben. Vor Allem hielten wir es aber für nöthig, die letztere selbst festzustellen, da die bisherigen Angaben verschiedener Beobachter sehr bedeutend differiren. Setzt man nämlich die Leitungsfähigkeit des reinen Silbers gleich 100, so ist die des Kupfers nach:

Riess[1])	Lenz[2])	H. Davy[3])	Christie[3])	Harris[3])
67,2	73,4	91,2	66,0	100,0

Buff[4])	Pouillet[5])	Arndtsen[6]).
95,4	73,0	98,69

Wir unternahmen daher, das Kupfer sowohl auf chemischem, als auf elektrolytischem Wege rein darzustellen, und wir bestimmten aufserdem auch käufliches galvanisch niedergeschlagenes Kupfer. Mit sämmtlichen Sorten erhielten wir Werthe, welche in die Fehlergränzen der Beobachtungen bei ein- und derselben Sorte fielen. Käuflicher

1) Diese Ann. Bd. 45. S. 20.
2) Diese Annal. Bd. 45, S. 105.
3) Gmelin, Bd. 1, S. 289.
4) Buff, Grundrifs der Physik, S. 348.
5) Müller, Lehrbuch der Physik, Bd. 2, S. 202.
6) Diese Annal. Bd. 104, S. 1.

NB. Die Temperaturen sind von den meisten der obigen Beobachter leider nicht mit angegeben; nur die Zahlen von Lenz und Arndtsen, welche die Leitungsfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen bestimmten, sind für 0° berechnet.

reiner Kupfervitriol wurde in Wasser gelöst, filtrirt, nach dem Ansäuern durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Schwefelkupfer in Königswasser gelöst, die filtrirte Flüssigkeit in der Wärme mit einem grofsen Ueberschufs von kohlensaurem Natron niedergeschlagen und das geglühte Kupferoxyd durch reinen Wasserstoff reducirt. Das auf galvanischem Wege erhaltene Kupfer war aus der nämlichen Kupfervitriollösung durch eine sehr schwache Bunsen'sche Batterie langsam niedergeschlagen; als Kathode diente ein mit Oel überzogenes Platinblech, als Anode ein Platindraht.

Zur Bestimmung der Leitungsfähigkeit wurde die Methode angewandt, welche der eine von uns in diesen Annalen Band 100, S. 178, näher beschrieben hat. Die Drähte waren sämmtlich hart gezogen, besafsen einen Durchmesser von 0,25—0,5 Millimeter und eine Länge von 0,5—1,5 Meter; von jeder Kupfersorte wurden zwei oder drei Drähte, gewöhnlich mit verschiedenem Durchmesser, bestimmt. Als Leitungsfähigkeit (verglichen mit einem hart gezogenen Silberdraht = 100 bei 0° C.) erhielten wir folgende Zahlen:

1.	Auf chemischem Wege gereinigtes Kupfer:	*a*) 92,63 bei 18°,0 *b*) 93,36 » 19 ,2	Mittel: 93,00 bei 18°,6.
2.	Galvan. niedergeschlagenes Kupfer, nicht geschmolzen:	*a*) 93,81 bei 19°,7 *b*) 93,56 » 20 ,5 *c*) 93,00 » 20 ,1	Mittel: 93,46 bei 20°,2.
3.	Käufliches galvanoplastisches Kupfer, nicht geschmolzen:	*a*) 92,24 bei 18°,0 *b*) 93,01 » 18 ,5 *c*) 93,81 » 18 ,7	Mittel: 93,02 bei 18°,4.
4.	Dasselbe, in einem Porcellanrohr im Wasserstoffstrom geschmolz.:	*a*) 92,22 bei 19°,3 *b*) 93,30 » 19 ,3	Mittel: 92,76 bei 19°,3.
5.	Dasselbe, nach der unten beschriebenen Methode geschmolzen:	*a*) 92,57 bei 17°,8 *b*) 93,40 » 17°,2	Mittel: 92,99 bei 17°,5.

Das Mittel aus diesen zwölf Bestimmungen giebt demnach für die Leitungsfähigkeit des Kupfers die Zahl:

93,08 bei 18°,9.

Da schon früher von Peltier[1]) beobachtet worden ist, dafs Kupferdraht nach dem Glühen besser leitet als ungeglüht, so wiederholten wir diesen Versuch, indem ein aus galvanisch niedergeschlagenem, umgeschmolzenem Kupfer hart gezogener Draht bestimmt, in reinem Wasserstoffgas geglüht, und dann wieder bestimmt wurde. Zwei Versuche bestätigten die Angabe Peltiers vollkommen:

a) hart gezogen: 95,31 bei 11°,0,
nach dem Glühen: 97,83 » 11 ,0;
b) hart gezogen: 95,72 » 11 ,0,
nach dem Glühen: 98,02 » 11 ,0.

Der Unterschied zwischen harten und geglühten Drähten beträgt demnach beim Kupfer etwa 2,5 Proc. der Leitungsfähigkeit; weit gröfser ist derselbe bei Silberdrähten, wie aus nachstehenden Zahlen hervorgeht:

a) hart gezogen: 95,28 bei 14°,0,
nach dem Glühen: 103,98 » 14 ,8;
b) hart gezogen: 95,36 » 14 ,6,
nach dem Glühen: 103,33 » 14 ,6.

Der Sauerstoff wird vom Kupfer (aller Wahrscheinlichkeit nach als Kupferoxydul) hartnäckig zurückgehalten, und es gelingt nicht, denselben durch Schmelzen mit Flufsmitteln gänzlich aus dem Kupfer zu entfernen; sogar Wasserstoff, wenn er Stunden lang über geschmolzenes Kupfer geleitet wird, scheint den Sauerstoff nicht vollständig hinwegnehmen zu können. Auf der andern Seite nimmt das geschmolzene Kupfer an der Luft mit so grofser Energie Sauerstoff auf, dafs es nicht möglich ist, beim Ausgiefsen des Metalls in die Formen Oxydation zu verhindern. Nach vielen vergeblichen Versuchen, um diesem Uebelstande vorzubeugen, gelangten wir endlich zu einer Methode, die eben so einfach als zweckentsprechend ist. In einem gut ziehenden Ofen wird eine Muffel eingemauert, deren Inneres nicht mit dem Feuerraum des Ofens in Verbindung steht, und deren Mündung durch die Thür des Ofens geschlossen wird. Durch das obere der in die Thür gebohrten zwei Löcher

1) *Ann. de Chim. et Phys. T.* 56. *p.* 371.

ragt ein Verbrennungsrohr etwa einen Zoll weit in die Muffel hinein, und durch das untere ist eine irdene Pfeife mit langem Stiel bis an die hintere Wand der Muffel geschoben. Im Pfeifenkopfe, dem die Wölbung der Muffel als Deckel dient, liegt das Metall, während der Pfeifenstiel mit einem Wasserstoff-, das Verbrennungsrohr mit einem Kohlensäure-Apparat verbunden ist. Der Wasserstoff streicht durch Kali, salpetersaures Silber und concentrirte Schwefelsäure, die Kohlensäure wird durch kohlensaures Kali und concentrirte Schwefelsäure geleitet. Sobald das Kupfer [1]) geschmolzen ist, wirkt der Wasserstoff nicht allein auf die Oberfläche desselben ein, sondern er ist genöthigt, Blase für Blase durch das Metall hindurchzustreichen, welches dadurch in fortwährender Bewegung erhalten und überall der Einwirkung des Gases ausgesetzt wird. Ist die zur Operation verlangte Zeit verstrichen, so löst man vom Wasserstoff-Apparat das Zuleitungsrohr ab, saugt das geschmolzene Metall vorsichtig in den Pfeifenstiel hinein und zieht die Pfeife aus der Muffel. Zerschlägt man nach dem Erkalten die Pfeife, so hat man das Metall schon in der Form eines Drahtes, der sich mit Leichtigkeit dünner ziehen läſst. Ein Blick auf die beigegebene Zeichnung wird die Art und Weise der Schmelzung deutlich machen. Fig. 2 Taf. VI stellt die Operation in vollem Gange dar, Fig. 3 zeigt die Form des Metalls nach beendigter Schmelzung. Zur Prüfung der Methode wurde das oben unter 3. angeführte Kupfer benutzt; es gab, nachdem es etwa eine halbe Stunde in geschmolzenem Zustande erhalten worden war, folgende Zahlen:

a) 92,57 bei 17°,8 }
b) 93,40 „ 17 ,2 } Mittel: 92,99 bei 17°,5.

Wir haben auf diese Weise nicht allein das Kupfer vor Einwirkung der atmosphärischen Luft geschützt, sondern auch dem oxydirten Kupfer den Sauerstoff entzogen. Ueberhaupt wurden alle Kupfersorten, die wir untersucht haben, nach

1) Es wurden zu jeder Schmelzung gewöhnlich etwa acht Gramm Kupfer genommen.

dieser Methode geschmolzen; nur bei Verbindung des Kupfers mit den Stoffen, die durch Wasserstoff hinweggeführt würden, wurde derselbe entweder durch Kohlensäure ersetzt oder das Metall nur eben zum Schmelzen gebracht und dann wiederholt umgeschmolzen.

Wir haben nicht versucht, die Menge des Sauerstoffs durch Analyse festzustellen, da die directen Bestimmungen desselben keine hinreichende Genauigkeit geliefert haben würden [1]), und weil auch die Kupferbestimmungen immer noch mit zu großen Fehlerquellen behaftet sind, als dafs man bei einer verhältnifsmäfsig so geringen Menge von Sauerstoff denselben aus der gefundenen Quantität des Kupfers berechnen könnte. Wir führen daher nur die Zahlen für die Leitungsfähigkeit an, welche das Kupfer durch stufenweise Entziehung des Sauerstoffs angenommen hatte. Das auf chemischem Wege gereinigte Kupfer wurde mit etwas Borax und dann mit Kochsalz geschmolzen (jedoch ohne dafs das Metall mit der Salzmasse bedeckt gewesen wäre) und in eine mit Oel eingeriebene Form von Messing ausgegossen. Es wurde hierauf im Wasserstoffstrom mehrere Stunden lang in einem Porcellanrohr geschmolzen, und nachdem es darin erkaltet war, eine halbe Stunde lang nach der oben beschriebenen Methode behandelt; es erhielt aber erst nach dreistündigem Schmelzen in dieser Weise eine Leitungsfähigkeit, welche mit der übereinstimmt, die wir für das auf galvanischem Wege dargestellte Kupfer gefunden hatten. Folgendes sind die Leitungsfähigkeiten der verschiedenen Stufen der Schmelzung:

1. Mit Borax und Koch-	*a*)	69,44 bei 24°,2	Mittel:
salz, bei Zutritt der	*b*)	69,38 » 23 ,5	69,37 bei 23°,9
Luft geschmolzen:	*c*)	69,30 » 24 ,0	

1) A. Dick, in seinen Beiträgen zur Metallurgie des Kupfers (*Phil. Mag.* Juni 1856), erhielt bei Anwendung verschiedener Methoden keine befriedigenden Resultate. Seine im Laboratorium von Professor Percy ausgeführten Versuche sind namentlich in Betreff des Stickstoff-Kupfers durch die unserigen vollkommen bestätigt worden.

2. Dasselbe im Porcellanrohr im Wasserstoffstrom geschmolzen:	a) 87,20 bei 18°,8 b) 85,50 » 19 ,0	Mittel: 86,35 bei 18°,9
3. No. 2 ½ Stunde nach der oben beschriebenen Methode geschmolzen:	a) 89,32 bei 17°,0 b) 91,07 » 17 ,8 c) 88,40 » 17 ,4	Mittel: 89,60 bei 17°,4
4. No. 2 drei Stunden lang geschmolzen:	a) 92,63 bei 18°,0 b) 93,36 » 19 ,2	Mittel: 93,00 bei 18°,6

Aehnliche Resultate gab galvanisch niedergeschlagenes Kupfer, das zuvor mit etwas Kochsalz bei Zutritt der Luft geschmolzen war, als es successive auf die angegebene Weise vom Sauerstoff wieder befreit wurde:

1. Bei Zutritt der Luft geschmolzen:	a) 73,20 bei 19°,2 b) 73,08 » 19 ,4 c) 73,69 » 19 ,8	Mittel: 73,32 bei 19°,5
2. Dasselbe ½ Stunde nach der oben beschriebenen Methode geschmolzen:	a) 76,27 bei 17°,6 b) 75,55 » 17 ,7 c) 75,38 » 17 ,8	Mittel: 75,73 bei 17°,7
3. Dito 1 Stunde geschmolzen:	a) 83,14 bei 16°,8 b) 82,25 » 17 ,0	Mittel: 82,70 bei 16°,9
4. Dito 1¾ Stunde geschmolzen:	a) 90,36 bei 19°,7 b) 91,00 » 19 ,7	Mittel: 90,68 bei 19°,7
5. Dito 3 Stunden geschmolzen:	a) 91,92 bei 18°,5 b) 92,76 » 18 ,1	Mittel: 92,34 bei 18°,3

Es scheint hiernach die Bestimmung der elektrischen Leitungsfähigkeit das sicherste Mittel zu sein, um in sonst reinem Kupfer die Gegenwart von Sauerstoff nachzuweisen; ferner erklärt es sich hieraus sehr einfach, warum die bisherigen directen Bestimmungen der Sauerstoffmenge so wenig befriedigende Resultate gaben.

Obgleich der Kohlenstoff nach Karsten [1]) bis zu 0,2 Proc. vom Kupfer aufgenommen wird, so gelang es uns doch nicht, Drähte zu ziehen, die mehr als 0,05 Proc. Koh-

1) Schweigger's Journal für Chemie und Physik, Bd. 66, S. 395.

lenstoff enthalten hätten; aber schon diese geringe Menge genügt, um die Leitungsfähigkeit des Kupfers ziemlich bedeutend herabzudrücken. Galvanisch niedergeschlagenes Kupfer, welches in kleinen Stücken mit Kohle geschichtet und wiederholt damit umgeschmolzen wurde, ergab bei der Analyse einen Gehalt von 0,05 Proc. Kohlenstoff; die Leitungsfähigkeit war:

a) 74,29 bei 18°,1	Mittel: 74,91 bei 18°,3.
b) 75,53 » 18 ,5	

Wir wollen nicht mit Bestimmtheit behaupten, dafs der Kohlenstoff wirklich im Kupfer gelöst war; vielleicht konnte derselbe nur mechanisch darin vertheilt seyn.

Der Phosphor verändert die Eigenschaften des Kupfers in hohem Grade, auch wenn er nur in geringen Mengen demselben beigemischt ist; die Farbe ist gelblich, die Härte vergröfsert sich aufserordentlich, während die Festigkeit bedeutend verringert wird, und die Leitungsfähigkeit nimmt stärker ab, als bei irgend einer andern Verunreinigung. Das Phosphorkupfer war dargestellt, indem rother Phosphor auf geschmolzenes Kupfer geworfen, das Metall schnell abkühlt und noch ein- oder zweimal umgeschmolzen wurde. Die Menge des Phosphors wurde als phosphorsaure Magnesia bestimmt.

1. Kupfer mit 2,50 Procent Phosphor:	*a*) 7,37 bei 17°,0 *b*) 7,11 » 18 ,0	Mittel: 7,24 bei 17°,5
2. Kupfer mit 0,95 Procent Phosphor:	*a*) 23,43 bei 22°,3 *b*) 23,05 » 22 ,0	Mittel: 23,24 bei 22°,1
3. Kupfer mit 0,13 Procent Phosphor:	*a*) 67,88 bei 20°,0 *b*) 67,46 » 20 ,0	Mittel: 67,67 bei 20°,0

Schwefelkupfer scheint sich nicht in überschüssigem Kupfer aufzulösen, sondern sich nur mechanisch darin zu vertheilen. Obgleich wir nämlich in einem Draht bei der Analyse einen Gehalt von 0,18 Proc. Schwefel fanden, so war doch die Leitungsfähigkeit verhältnifsmäfsig so wenig vermindert, dafs wir diese Erniedrigung der Brüchigkeit der Drähte zuschreiben mufsten. In Folge dessen wurde auch bei vier Be-

stimmungen keine hinreichende Uebereinstimmung erzielt, das Mittel derselben war 88,58 bei 19°,4.

Durch Selen oder Tellur wird das Kupfer überaus brüchig, es nimmt eine schmutzig graue Farbe und stark krystallinisches Gefüge an; wir waren daher nicht im Stande Drähte von Kupfer zu ziehen, welches nachweisbare Mengen der beiden Substanzen enthielt.

Wirft man Arsen auf geschmolzenes Kupfer, so wird es zum gröfsten Theil unter Zischen aufgenommen, der übrige Theil verbrennt oder verdampft. Schmilzt man diese Masse noch einmal um, so erhält man, schon bei sehr geringem Procentgehalt von Arsen, ein sehr hartes, etwas sprödes Metall von schmutzig grauer Farbe, das jedoch hinreichende Dehnbarkeit und Festigkeit besitzt, um sich zu Draht ziehen zu lassen. Es gelang uns, einen Kupferdraht mit 5,4 Proc. Arsen bis zu einer Dicke von 0,29 Millimeter im Durchmesser zu ziehen, und wir würden ihn noch dünner zu ziehen im Stande gewesen seyn, wenn uns feinere Ziehplatten zu Gebote gestanden hätten. Es steht diefs mit neuerdings aufgestellten Behauptungen in Widerspruch, dafs es nämlich unmöglich sey, dünne Kupferdrähte zu ziehen, in denen eine erhebliche Menge Arsen enthalten. — Das Arsen wurde als arsensaure Ammoniak-Magnesia bestimmt, bei einer Probe aber nur qualitativ im Marsh'schen Apparat nachgewiesen. Die nachfolgenden Zahlen zeigen, dafs die Leitungsfähigkeit des Kupfers durch Arsen in einer ebenso überraschenden Weise als durch Phosphor erniedrigt wird.

			Mittel
1. Kupfer mit 5,40 Procent Arsen:	*a)*	6,17 bei 16°,7	6,18 bei 16°,8
	b)	6,19 » 17 ,0	
2. Kupfer mit 2,80 Procent Arsen:	*a)*	12,97 bei 18°,8	13,14 bei 19°,1
	b)	13,38 » 19 ,4	
3. Kupfer mit noch geringerer Menge Arsen:	*a)*	57,72 bei 19°,5	57,80 bei 19°,7
	b)	57,89 » 19 ,9	

Die mehrfach angeführten Beobachtungen [1]), dafs glühendes oder geschmolzenes Kupfer Ammoniakgas unter Bildung

1) Gmelin, Bd. 3, S. 416.

von Sti[illegible]kupfer zersetze, welche indessen schon von Schrö[illegible]bestritten und von Dick widerlegt worden sind, veranlafsten uns, auch in dieser Richtung einen Versuch anzustellen. Ein Draht von reinem Kupfer, dessen Leitungsfähigkeit bestimmt war, wurde eine Viertelstunde lang in einem Verbrennungsrohr geglüht, während ein Strom trocknen Ammoniakgases darüber geleitet wurde; nach dem Erkalten hatte sich weder das äufsere Ansehen, noch seine Ductilität geändert, auch die Leitungsfähigkeit war dieselbe geblieben. Es scheint also, dafs bei den früheren Versuchen entweder sauerstoffhaltiges Kupfer, oder nicht vollständig reines Ammoniak angewandt worden war.

Silicium und Bor, auf geschmolzenes Kupfer geworfen und wiederholt damit umgeschmolzen, vereinigen sich nicht mit demselben und werden nicht davon aufgelöst.

Die Beeinträchtigung der elektrischen Leitungsfähigkeit des reinen Kupfers durch geringe Mengen fremder Metalle ist nicht ganz so bedeutend, als der Einflufs, den die Metalloïde darauf ausüben; jedoch bewirken namentlich das Eisen und Zinn eine sehr starke Erniedrigung der Leitungsfähigkeit. Die Metalle wurden mit dem Kupfer nach der oben beschriebenen Methode legirt, welche hier besonders den Vortheil gewährt, dafs durch die unaufhörliche Bewegung des geschmolzenen Metalls eine möglichst vollständige Mischung erzielt wird.

Die Mengen der mit dem Kupfer legirten Metalle wurden analytisch bestimmt.

				Mittel:
1.	Kupfer mit 3,20 Procent Zink:	a)	56,96 bei 10°,0	
		b)	57,01 » 10 ,6	56,98 bei 10°,3
2.	Kupfer mit 1,60 Procent Zink:	a)	76,25 bei 15°,2	Mittel:
		b)	76,45 » 16 ,4	76,35 bei 15°,8
3.	Kupfer mit Spuren Zink:	a)	85,67 bei 18°,0	Mittel:
		b)	84,43 » 20 ,0	83,05 bei 19°,0
4.	Kupfer mit 1,06 Procent Eisen:	a)	27,44 bei 14°,2	Mittel:
		b)	26,46 » 12 ,0	26,95 bei 13°,1
5.	Kupfer mit 0,48 Procent Eisen:	a)	34,40 bei 11°,0	Mittel:
		b)	34,72 » 11 ,4	34,56 bei 11°,2

6. Kupfer mit 4,90 Procent Zinn:	a) 19,35 bei 14°,8		Mittel:
	b) 19,60 » 14 ,6		19,47 bei 14°,4
7. Kupfer mit 2,52 Procent Zinn:	a) 32,49 bei 17°,0		Mittel:
	b) 32,79 » 17 ,2		32,64 bei 17°,1
8. Kupfer mit 1,33 Procent Zinn:	a) 48,76 bei 16°,8		Mittel:
	b) 48,28 » 16 ,8		48,52 bei 16°,8
9. Kupfer mit 2,45 Procent Silber:	a) 80,01 bei 19°,6		Mittel:
	b) 79,21 » 19 ,8		79,38 bei 19°,7
	c) 78,93 » 19 ,8		
10. Kupfer mit 1,22 Procent Silber:	a) 87,61 bei 20°,6		Mittel:
	b) 86,65 » 20 ,6		86,91 bei 20°,7
	c) 86,46 » 21 ,0		
11. Kupfer mit 3,50 Procent Gold:	a) 65,10 bei 18°,0		Mittel:
	b) 65,80 » 18 ,2		65,36 bei 18°,1
	c) 66,00 » 18 ,1		

Wir vermochten nicht einen Draht von reinem Kupfer zu ziehen, in dem nur Spuren von Blei enthalten waren, da diefs augenscheinlich das Kupfer vollkommen mürbe und brüchig macht. In Gmelin's Handbuch ist ebenfalls angegeben, dafs Kupfer mit nur 0,1 Proc. Blei weder zu feinem Draht gezogen, noch in dünnes Blech ausgewalzt werden kann. Da nun aber in Kupferschmelzereien eine geringe Quantität Blei dem Kupfer zugefügt wird, um es dehnbarer und zäher zu machen, so nimmt man an, dafs durch Hinzufügung von Blei das vorhandene Kupferoxydul reducirt werde. Indessen wurde nach den Analysen von J. Napier (*Philos. Mag. Vol.* 5. *p.* 488) stets Blei gefunden, wo es hinzugefügt worden war, und zwar oft in Mengen gleich dem Betrage des Hinzugefügten. Wir haben daher in dieser Richtung einige Versuche angestellt.

Es wurde zu Kupfer, das bei Zutritt von Luft geschmolzen war, 0,1 Proc. Blei oder Zinn hinzugesetzt, und die Legirung in der Tabakspfeife in einer Kohlensäureatmosphäre geschmolzen. Die Bestimmung der elektrischen Leitungsfähigkeit ergab folgende Zahlen:

1. Leitungsfähigkeit des angewandten Kupfers:	a) 83,44 bei 13°,0	b) 84,45 » 13 ,6	Mittel: 83,94 bei 13°,3
2. Nach Zusatz von 0,1 Proc. Blei:	a) 89,55 bei 12°,0	b) 89,42 » 13 ,8	Mittel: 89,49 bei 12°,9
3) Nach Zusatz von 0,1 Proc. Zinn:	a) 90,00 bei 14°,0	b) 89,80 » 14 ,0	Mittel: 89,90 bei 14°,0
4) Dasselbe wiederholt:	a) 91,27 bei 13°,8	b) 90,65 » 14 ,0	Mittel: 90,96 bei 13°,9

Die beim Kupfer zurückbleibende Menge des Blei's oder Zinn's war so gering, dafs es unmöglich war, dieselbe quantitativ zu bestimmen. Die Versuche beweisen indefs, dafs durch Zusatz von Blei etc. zu suboxydhaltigem Kupfer ein wirklich reineres Metall erhalten wird; und wir können aus dem Vorstehenden den Schlufs ziehen, *dafs keine Kupferlegirung existirt, welche die Elektricität besser leitet, als reines Kupfer.*

Es mögen hier auch die Bestimmungen eine Stelle finden, welche mit mehreren Kupfersorten des Handels ausgeführt wurden, und zwar mit Drähten, die in Wasserstoffgas geglüht waren.

1. Spanisches Kupfer (Rio Tinto):	a) 13,57 bei 14°,7	b) 13,73 » 14 ,9	Mittel: 13,65 bei 14°,8
2. Russisches Kupfer (Demidoff):	a) 57,34 bei 12°,0	b) 57,92 » 13 ,5	Mittel: 57,63 bei 12°,7
3. Englisches Kupfer (Garkupfer)	a) 68,24 bei 17°,2	b) 68,24 » 17 ,4	Mittel: 68,24 bei 17°,3
4. Dito (s. g. *Bright copper*)	a) 69,56 bei 15°,0	b) 69,29 » 16 ,4	Mittel: 69,42 bis 15°,7
5. Dito auserlesenes	a) 78,41 bei 14°,0	b) 77,80 » 14 ,5	Mittel: 78,10 bei 14°,2
6. Australisches Kupfer (*Burra Burra*)	a) 85,20 bei 14°,0	b) 85,96 » 14 ,0	Mittel: 85,58 bei 14°,0
7. Amerikanisches Kupfer (*Lake Superior*)	a) 89,63 bei 15°,0	b) 88,57 » 15 ,0	Mittel: 89,10 bei 15°,0

Das spanische Kupfer No. 1 enthielt neben Kupferoxydul und Spuren von Blei, Eisen, Nickel etc. auch 2 Proc.

Arsen. Ohne Zweifel ist der Gegenwart dieses letzteren Körpers die geringe Leitungsfähigkeit des spanischen Kupfers zuzuschreiben.

No. 2, das russische Kupfer, enthielt Spuren von Arsen, Eisen, Nickel und Kupferoxydul; auch hier kann das Arsen als Hauptursache der geringen Leitungsfähigkeit betrachtet werden.

In No. 3 wurden Spuren von Blei, Eisen, Nickel, Antimon und Kupferoxydul gefunden.

No. 4 enthielt Spuren von Eisen, Nickel, Blei und Kupferoxydul.

In No. 5 waren Spuren von Eisen, Nickel, Antimon und Kupferoxydul enthalten.

In No. 6, dem australischen Kupfer, konnten nur Spuren von Eisen und Kupferoxydul nachgewiesen werden.

In No. 7, dem amerikanischen Kupfer, wurden Spuren von Eisen, Silber (0,03 Proc.) und Kupferoxydul gefunden.

Als die Ursache der Verschiedenheit in den Leitungsfähigkeiten obiger Kupfersorten mufs natürlich der verschiedene Gehalt an Verunreinigungen betrachtet werden; da aber, wie schon früher angeführt, keine Methode für genaue quantitative Bestimmung des Kupferoxyduls bekannt ist, und da letzteres in allen Kupfersorten gefunden wurde, so schien es nutzlos, die übrigen Verunreinigungen quantitativ zu bestimmen, zumal die Erniedrigung der Leitungsfähigkeit durch Oxydul, wie oben nachgewiesen, in manchen Fällen gleich 28 Proc. seyn kann.

Schliefslich möchten wir noch die Aufmerksamkeit Derer, welche in der gleichen Richtung beschäftigt sind, auf folgende Punkte richten:

1) auf die Wichtigkeit der Angabe, ob die Drähte hart gezogen oder in geglühtem Zustande angewandt wurden, da es in manchen Fällen einen sehr bedeutenden Unterschied in den gefundenen Werthen macht;

2) auf den Einflufs der Temperatur auf die Leitungsfähigkeit. Da wir nur in wenigen Fällen die Temperatur angegeben finden, bei der die Beobachtungen angestellt

der Verfasser mit A, die Rotationsgeschwindigkeit der Erde an der betreffenden Stelle mit E. Sie ist offenbar von der geographischen Breite β abhängig, und wenn man die Rotationsgeschwindigkeit unterm Aequator c nennt, $= c.\cos\beta$. Bezeichnet man noch die wirklich sich ergebende Geschwindigkeit längs der Erdoberfläche mit Q und das Azimuth der Richtung, aus welcher der Wind kommt, von Norden über Osten etc. von 0° bis 360° gezählt, mit α, das Azimuth der Richtung, nach welcher der Wind hinweht, also mit $180+\alpha$, so ergeben sich offenbar folgende Gleichungen:

$$1)\quad A - c.\cos\beta = Q\sin(180+\alpha) \text{ und}$$
$$M = Q\cos(180+\alpha).$$

Daraus $2)\quad \operatorname{tg}(180+\alpha) = \frac{A - c.\cos\beta}{M},$

$$3)\quad Q^2 = (A - c.\cos\beta)^2 + M^2.$$

Um nun hiernach die Bewegung eines Luftheilchens zu bestimmen, nehme man an (Taf. I Fig. 5), dasselbe befinde sich zur Zeit t in dem Punkte der Erdoberfläche B. Es sei P der Pol, AQ der Aequator, PA der Nullmeridian. Der Punkt B sey bestimmt durch die Breite $BC = \beta$ und die Länge $AC = \lambda$.

Nach Verfluſs des sehr kleinen Zeitraums dt befinde sich das Luftheilchen in D und habe die Breite $DE = \beta + d\beta$, die Länge $AE = \lambda + d\lambda$. Legt man noch durch B den Bogen des Parallelkreises BF, so ist offenbar

$$4)\quad DF = d\beta = M.dt \text{ und}$$
$$BF = CE.\cos\beta = d\lambda.\cos\beta.$$

Es muſs aber auch

$BF = (A - c.\cos\beta)\,dt$ sein, weil die Geschwindigkeit in westöstlicher Richtung $= A - c.\cos\beta$ ist. Also hat man

$$5)\quad d\lambda.\cos\beta = (A - c.\cos\beta)\,dt.$$

Die Gleichung 4) giebt integrirt:

$6)\quad Mt = \beta - \beta_0$, wo β_0 die Breite ist, unter welcher sich der Punkt zur Anfangszeit t_0 befand.

Eliminirt man ferner dt aus 4) und 5), so erhält man als Differentialgleichung der Bahnlinie:

$$7)\ M \, . \, d\lambda = \frac{A - c \, . \cos \beta}{\cos \beta} \, . \, d\beta = \frac{A}{\cos \beta} \, . \, d\beta - c \, . \, d\beta,$$

welche durch Integration ergiebt:

$$8)\ M(\lambda - \lambda_0) = A . r . l \left[\frac{\operatorname{tg}(45^\circ + \frac{1}{2}\beta)}{\operatorname{tg}(45^\circ + \frac{1}{2}\beta_0)} \right] - c . [\beta - \beta_0].$$

(Es bezeichnet hierbei l den natürlichen Logarithmus, r den Erdradius. Wo β und λ als Bogen vorkommen, sind es die rectificirten Bogen, in demselben Maafs, etwa in Toisen, gemessen, wie A, M, c, r.)

Bei der Discussion der eben aufgestellten Formeln will ich zunächst nur die nördliche Halbkugel in Betracht ziehen; die theilweise Umkehrung der Resultate für die entgegengesetzte Halbkugel ist in jedem Falle leicht auszuführen.

Findet zunächst eine Strömung vom Aequator nach dem Nordpol statt, so ist M positiv, mithin mufs die Breite β wachsen und in jedem Punkte der Bahn gröfser seyn als die Breite des Anfangspunktes β_0.

Haben wir es nun mit einem Westwind zu thun, für welchen $A > c \, . \cos \beta_0$ ist, so bleibt der Ausdruck $A - c \, . \cos \beta$ positiv und wächst um so mehr, je längere Zeit die Strömung dauert; es wird daher die Richtung immer östlicher (siehe 2.), die Geschwindigkeit immer gröfser (siehe 3.). Ist dagegen die Anfangsrichtung des Windes eine westliche, so ist $A < c . \cos \beta_0$. Wenn aber mit der Zeit die Breite β wächst, also $c \, . \cos \beta$ kleiner und kleiner wird, so wird endlich einmal A gleich $c \, . \cos \beta$ werden. Dann wird $\operatorname{tg}(180 + \alpha) = 0$, die Richtung der Strömung geht genau von Süden nach Norden, und ihre Geschwindigkeit Q ist in diesem Augenblick $= M$. Von da ab geht das Zeichen der $\operatorname{tg}(180 + \alpha)$ in das dem früheren entgegengesetzte über, und der Wind ist von West nach Ost gerichtet. Den wichtigen Punkt der Windbahn, in welchem diese Umkehr der Richtung stattfindet, nennt der Verfasser *Wendepunkt*, wobei natürlich nicht an den gewöhnlich von den Mathematikern so genannten Curvenpunkt zu denken ist, in welchem die Curve aus einer gegen die Tangente concaven eine convexe, oder umgekehrt, wird.

Die Breite B eines solchen Wendepunkts ergiebt sich aus der Gleichung:

$$9)\quad \cos B = \frac{A}{c}.$$

Da sich indefs A nicht direct beobachten läfst, sondern nur die Geschwindigkeit Q und das Azimuth der Richtung α für irgend einen bestimmten Punkt der Erdoberfläche, so ist es zweckmäfsig, B durch diese letzteren Bestimmungsstücke auszudrücken. Sehen wir daher den Punkt, an welchem die Beobachtung gemacht wird, als Anfangspunkt an, bezeichnen also seine Breite mit β_0, die zugehörigen Gröfsen mit Q_0, α_0, so erhält man, da

$A - c.\cos\beta_0 = Q_0 \sin(180 + \alpha_0)$ ist, die Breite des Punktes der Bahn, in welchem die Richtung des Windes sich wenden wird, durch die Formel:

$$10)\quad \cos B = \frac{c.\cos\beta_0 + Q_0 \sin(180 + \alpha_0)}{c}.$$

(Das zweite Glied des Zählers ist für einen nach Westen gerichteten Wind negativ, mithin dann $\cos B < \cos\beta_0$, also $B > \beta_0$, daher ist im weitern Verlaufe der Bahn ein Wendepunkt zu erwarten. Bei einem nach Osten gerichteten Winde dagegen ist das zweite Glied positiv, $\cos B > \cos\beta_0$, mithin $B < \beta_0$. Ein Wendepunkt hat also, wenn damals die Strömung schon herrschte, in einer frühern Zeit stattgefunden, kann aber in der Folge nicht mehr eintreten.)

Die Länge des Wendepunktes und die Zeit, zu welcher der bewegte Punkt dahin gelangt, werden erhalten, wenn man den für B gefundenen Werth in die Gleichungen 6) und 8) einsetzt.

In dem Theile der Bahn bis zum Wendepunkt wird die Richtung mehr und mehr eine süd-nördliche (im Wendepunkt selbst genau nach Norden weisend), wobei die Geschwindigkeit mehr und mehr bis zur Gröfse $Q = M$ abnimmt. Von da an ist der Verlauf ganz wie bei dem vorher schon charakterisirten Südwestwind.

In Bezug auf diese vom Aequator nach dem Pol gerichteten Strömungen hat der Verfasser der angeführten Ab-

handlung eine irrthümliche Ansicht ausgesprochen, dafs nämlich der bewegte Punkt den Pol nie erreichen könne. Da die Bewegung in der Richtung des Meridians durch nichts gestört immer gleichmäfsig mit der Geschwindigkeit M erfolgt, so mufs der Theorie nach der Pol allerdings erreicht werden, und zwar in einer Zeit

$$11)\quad T = \frac{90^\circ - \beta_0}{M}.$$

Allerdings wird der zur Breite $\beta = 90^\circ$ gehörige Längenunterschied $\lambda - \lambda_0$ unendlich grofs, da (siehe 8) für den Werth $\beta = 90^\circ$ die $\operatorname{tg}(45^\circ + \frac{1}{2}\beta)$ und mithin auch der Logarithmus derselben unendlich grofs ist. Diefs Ergebnifs der Formel mufs aber offenbar so gedeutet werden, dafs das bewegte Lufttheilchen, bis es zum Pol gelangt, unendlich oft denselben umkreist haben mufs, dafs also in der nächsten Nähe des Pols eine äufserst schnelle Wirbelbewegung stattfindet. Ob diefs sich wirklich so verhalte, wage ich freilich nicht zu behaupten, da die Ergebnisse der Theorie durch wichtige Umstände, die nicht in Rechnung gezogen wurden, vielleicht beträchtlich modificirt werden.

Ich wende mich nun zur Betrachtung der Polarströmung, für welche M negativ ist. In diesem Falle wird die Breite β im Laufe der Zeit immer kleiner, $\cos\beta$ also immer gröfser.

Wenn daher der Wind ein Ostwind ist ($A < c \cdot \cos\beta_0$), so bleibt A für jedes im Verlauf der Bahn erreichte β kleiner als $c \cdot \cos\beta$; die Tangente des Azimuths der Richtung, $\operatorname{tg}(180^\circ + \alpha)$, behält also immer dasselbe Vorzeichen und zwar das Vorzeichen $+$, da Zähler und Nenner beide negativ sind. Der Wind bleibt daher ein Ostwind, und seine Richtung wird nach und nach immer westlicher; dabei nimmt seine Geschwindigkeit immer mehr und mehr zu.

Bei einem vom Pol nach dem Aequator strömenden Westwind ist $A > c \cdot \cos\beta_0$. Da aber $c \cdot \cos\beta$ nach und nach wächst, kann ein Zeitpunkt eintreten, wo $A = c \cdot \cos\beta$ wird. Die Richtung der Strömung wird dann eine südliche, und geht von diesem Wendepunkt an in die entgegengesetzte Richtung von Ost nach West über. Von da an ist

der ganze Verlauf gleich dem des früher geschilderten Nordostwindes.

Die Breite des Wendepunkts bestimmt sich auch hier nach Formel 10). Es kann aber der Fall eintreten, dafs der Werth für cos B gröfser als 1 ist, mithin die Bahncurve keinen Wendepunkt bildet.

Die gefundenen Resultate lassen sich, wobei immer nur von der nördlichen Halbkugel die Rede ist, mithin kurz so zusammenstellen:

Der Nordost- und der Südwestwind behalten im Verlauf ihrer Bahn diese ihre Richtung im Ganzen bei, wobei beide mehr und mehr sich der Richtung der Parallelkreise nähern, ohne jemals ganz damit zusammenzufallen, und an Stärke zunehmen.

Der Südost und der Nordwest gehen anfangs mit abnehmender Stärke mehr und mehr in die Richtung der Meridiane über, werden an einer Stelle ihrer Bahn, dem Wendepunkt, reine Süd- oder Nordwinde und verfolgen von da an den Verlauf der eben charakterisirten Südwest- oder Nordostwinde.

Schon hieraus erklärt sich also das entschiedene Vorwalten der Südwest- und Nordostwinde, der gewissermafsen normalen Richtung der Aequatorial- und der Polarströmung.

Wie diese Ergebnisse der Betrachtung sich für die entgegengesetzte Halbkugel abändern, ist leicht ersichtlich.

Es bleibt nur noch übrig, die Windbahnen über den Aequator hinaus aus einer Halbkugel in die andere zu verfolgen: Ein auf der nördlichen Halbkugel entstandener Nordost wird, wenn er als ein noch etwas südlich gerichteter Ost bis zum Aequator gelangt ist, ihn natürlich durchschneiden und von nun an dem Südpol zustreben. Aber da von jetzt an die Breite wieder zunimmt, wird die Richtung sich nach und nach mehr der des Meridians nähern. Die Windbahn wird also auf beiden Seiten des Aequators ihm ihre convexe Seite zukehren, und es findet daher an der Stelle, wo dieselbe den Aequator schneidet, ein wirklicher Wendepunkt, nach der Definition, die die Mathematik

davon giebt, statt. Die Fortsetzung der Bahn auf der südlichen Halbkugel hat dann ganz den Verlauf eines gewöhnlichen Nordostwindes der südlichen Halbkugel, entsprechend dem Südostwind der nördlichen Halbkugel, wie er im Obigen geschildert wurde, und wendet sich also später nach Osten zurück.

Ganz analog ist die Bahn eines Südost's der südlichen Halbkugel, welcher den Aequator schneidet und auf die nördliche Halbkugel übergeht. Da dieser Fall ein praktisches Interesse hat, hebe ich hervor, daſs mithin ein solcher Südost einige Grade nördlich vom Aequator zu einem Süd oder gar einem Südwest geworden seyn kann.

Ein an einem gewissen Punkt der nördlichen Halbkugel entstehender Nordwest wird, wie wir im Vorigen gesehen haben, im Allgemeinen auf dieser Halbkugel umbiegen und in einen Nordost übergehen. Ist dieſs aber nicht der Fall (wenn $A > c$ ist, siehe 9), so ist um so mehr nach dem Durchgang durch den Aequator $A > c \cdot \cos \beta$, der Wind bleibt ein Westwind und wird im Laufe der Zeit sich immer mehr dem reinen Westwind nähern. Auch in diesem Falle ist unterm Aequator ein Wendepunkt im mathematischen Sinne, auf beiden Seiten vom Aequator ist die concave der Seite der Curve ihm zugekehrt.

Symmetrisch nach der entgegengesetzten Seite gerichtet ist die Bahn eines Südwest der südlichen Halbkugel, der als ein solcher den Aequator durchschneidet.

Wenn wir übrigens nur die Gestalt der Bahncurven betrachten, in ihrem ganzen Verlauf längs der Erdoberfläche, ohne auf Anfangszeit und Anfangspunkt der Bewegung zu rücksichtigen, so lassen sich die im einzelnen erhaltenen Resultate leicht in folgender Art übersichtlich zusammenfassen:

Die Gleichungen 1) 2) 3) ergeben, daſs für gleiche nördliche und südliche Breite sowohl Richtung, als Geschwindigkeit des Windes einander gleich sind, die Bahn liegt also symmetrisch zu beiden Seiten des Aequators. Am Aequa-

tor selbst findet ein mathematischer Wendepunkt statt. Wenn M sein Zeichen ändert, bleibt die Geschwindigkeit dieselbe und das Azimuth der Richtung verwandelt sich in sein Supplement. Die Bahncurven sind ihrer Gestalt nach dieselben, den vorigen symmetrisch, so dafs rechte und linke Seite sich gegenseitig vertauschen. Ich betrachte daher nur die Bahnen für ein positives M, wo also die Bewegung vom Aequator nach dem Nordpol, oder, da wir auch den frühern Verlauf der Bahn in Betracht ziehen, vom Südpol nach dem Nordpol gerichtet ist.

Dann ist die Gestalt der Bahn nur wesentlich verschieden, je nachdem A gröfser oder kleiner als c ist. Ist nämlich $A > c$, so ist es auch $> c \,.\, \cos \beta$, was auch β für einen Werth annehme; eine Umkehr der Richtung kann daher niemals stattfinden. Der Verlauf der Curve wird (Fig. 6 Taf. I) durch die Linie I—I dargestellt. Ist aber $A < c$, so mufs es irgend eine Breite B auf beiden Seiten des Aequators geben, für welche $A = c \,.\, \cos B$ ist. An diesen Stellen ändert die Bahn ihre Richtung, es sind die vom Verfasser sogenannten Wendepunkte. Die ungefähre Gestalt der Bahn ist in derselben Figur von II bis II verzeichnet. Die Wendepunkte sind mit $W\,W$ bezeichnet. Bei beiden Bahnen geben die Pfeile die Richtung der Bewegung an, die stärkere Auszeichnung der Linien soll die Zunahme der Geschwindigkeit andeuten.

Der besondere Fall, wo $A = c$ ist, unterscheidet sich nicht wesentlich von dem ersten Fall (Linie I — I); nur schneidet die Bahnlinie den Aequator unter rechtem Winkel. Die symmetrischen Gestalten der Windbahnen, wenn die Richtung der Bewegung von Nord nach Süd geht, zeigt Fig. 7 Taf. I.

Inwieweit die entwickelten Formeln den wirklichen Verlauf der Erscheinung darstellen, läfst sich zur Zeit wohl nicht genügend prüfen, weil keine Angaben über den Lauf des Windes existiren, welche die nothwendigen Elemente, namentlich die Geschwindigkeit, mit der erforderlichen Ge-

nauigkeit angeben. Trotzdem wird eine ungefähre Schätzung der numerischen Resultate von Interesse seyn:

Wenn $A = c$ ist, so geht die Formel 3) für Q^2 in folgende über:

$$Q^2 = 4c^2 \sin^4(\tfrac{1}{2}\beta) + M^2.$$

Diefs ergiebt z. B. für die Breite $\beta = 60^\circ$, da $\sin \frac{1}{2}\beta = \frac{1}{2}$ ist: $Q^2 = \frac{1}{4}c^2 + M^2$, mithin Q jedenfalls gröfser als $\frac{1}{2}c$. Noch gröfser wird Q offenbar unter dieser Breite, wenn $A > c$ ist. Da nun c, die Rotationsgeschwindigkeit der Erde unterm Aequator beinahe 1500 Fufs in der Sekunde beträgt, so würde diefs für alle solche Winde (I—I der Figur) eine Geschwindigkeit von über 700 Fufs in der Sekunde ergeben, etwa viermal so grofs als die wirklich beobachtete Geschwindigkeit der allerheftigsten Stürme.

Wahrscheinlich kommen also Winde, welche eine derartige Bahn beschreiben, überhaupt nicht vor; mit andern Worten: die hier gemachte Annahme, als befände sich unterm Aequator Luft, deren Geschwindigkeit in ost-westlicher Richtung $= o$ sey, oder die gar eine Bewegung in der Richtung von West nach Ost habe, scheint unstatthaft zu seyn.

Aber selbst bei den Winden der zweiten Art (II—II), wo die Richtung der Bewegung unterm Aequator von Ost nach West geht, wo erst von dem in einer gewissen Breite liegenden Wendepunkt an die Geschwindigkeit sich zu steigern beginnt, erreicht sie in den meisten Fällen bald eine Gröfse, die weit über die erfahrungsmäfsige Stärke des Windes hinausgeht. Wenn z. B. der Wendepunkt unter dem 30sten Grad der Breite liegt, wo also $A = c \cdot \cos 30^\circ$ ist, so wird unterm 60sten Grad der Breite

$$Q^2 = c^2(\cos 30^\circ - \cos 60^\circ)^2 + M^2, \text{ mithin}$$

$$Q > c\,(\tfrac{1}{2}\sqrt{3} - \tfrac{1}{2})$$

$$Q > c \cdot 0{,}366 \ldots$$

Wir sehen hieraus, dafs die Geschwindigkeit eines der Art bewegten Lufttheilchens durch verschiedentliche Einwirkungen sehr beträchtlich verzögert wird, wie sich das

auch der Natur der Sache nach nicht anders erwarten läfst. Aber diese Einwirkungen müssen ganz gleicherweise auch auf die Componente der Bewegung in der Richtung des Meridians wirken, und wenn nun die Erfahrung in Bezug auf diese nicht in demselben Maafse eine Verzögerung nachweist, wenn die Geschwindigkeit in der Richtung des Meridians etwa gleichmäfsig bleibt, oder vielleicht gar zunimmt: so mufs man, wie mir scheint, daraus den Schlufs machen, dafs in dieser Richtung eine stetig wirkende Kraft vorhanden sein mufs, welche jener Verzögerung entgegenwirkt. Ich werde auf diese Bemerkung in der Folge noch zurückkommen.

Endlich will ich, ohne mich vorläufig auf eine Erklärung dieses Verhaltens einzulassen, hier nur darauf aufmerksam machen, dafs bei den Wirbelstürmen das Centrum des Wirbels bei seinem Vorrücken genau eine solche Bahn einschlägt, wie unsere Formeln sie gewissen bewegten Lufttheilchen vorschreiben. Bei den Bahnen der westindischen Wirbelstürme z. B. geschieht das Vorrücken des Wirbels (nicht die Bewegung der Luft innerhalb desselben) genau in den Bahnen eines Südostwindes der nördlichen Halbkugel. (Ich verweise in dieser Hinsicht auf das Werk von Dove: »*Ueber das Gesetz der Stürme.*« Besonderer Abdruck aus des Verfassers »Klimatologischen Beiträgen«, Berlin bei Reimer 1857 und die beigefügte Karte II.)

Der Wendepunkt der Bahn, das schnellere Fortschreiten in der Richtung nach Osten, nachdem derselbe passirt ist, alles läfst die Wege des Wirbelcentrums genau den oben charakterisirten Windbahnen gleich erscheinen.

II.

Wir haben gesehen, wie die Drehung der Erde den längs ihrer Oberfläche dahingleitenden Massentheilchen sehr beträchtliche Bewegungen in der Richtung der Parallelkreise, von Ost nach West und umgekehrt zu ertheilen vermag. Aber sie kann ihre Wirksamkeit nur äufsern, wenn dem zu bewegenden Körper ein Impuls in der Richtung des

Meridians, vom Aequator nach dem Pol, oder vom Pol nach dem Aequator hin innewohnt, durch den er zu andern Parallelkreisen, wo eine andre Rotationsgeschwindigkeit herrscht, gelangen kann. Wir haben uns demnach nunmehr mit der Frage zu beschäftigen, durch welche Ursache ein Strömen des Wassers oder der Luft in der Richtung der Meridiane hervorgebracht werde.

Was nun die nach dem Aequator hinstrebenden Polarströmungen betrifft, so ist man über den Grund derselben längst im Klaren. Durch die starke Erwärmung des Erdgürtels um den Aequator herum verdunstet dort das Wasser in gröfserer Menge, es mufs daher zur Herstellung der Gleichgewichtsoberfläche von beiden Seiten her fortlaufend Wasser hinzuströmen. In ähnlicher Weise werden die nach dem Aequator hingehenden Winde durch Verdünnung der Luft, welche über der heifsen Zone ruht, hervorgerufen. Dagegen hat man, wie es mir scheint, keine befriedigende Erklärung über den in entgegengesetzter Richtung vom Aequator nach dem Pole hinziehenden Aequatorialstrom angegeben. Was man in Bezug auf ihn als Erklärung aufgestellt hat, scheint mir nicht unerheblichen Bedenken zu unterliegen. — Ich werde aber die Strömungen des Wassers und der Luft gesondert behandeln müssen, da die beiden obwaltenden Verhältnisse nicht ganz dieselben sind, und beginne mit der Betrachtung der Strömungen des Meeres:

Die Aequatorialströmung des Atlantischen Oceans, die vom Busen von Guinea zunächst nach der Ostspitze Südamerika's hinlenkt, worauf der gröfste Theil derselben seinen Weg nach dem Karaibischen Meer und dem Busen von Mexiko nimmt, findet ihre genügende Erklärung in den Wassermassen, die aus höhern Breiten beider Halbkugeln in das um den Aequator herum durch Verdunstung entstehende Wellenthal zuströmen. Da diese auf der nördlichen Halbkugel von Nordost nach Südwest, auf der südlichen von Südost nach Nordwest gerichtet sind, so resultirt aus dem Zusammentreffen beider Stromrichtungen jene von Ost nach West ziehende Strömung. Aber wir müssen den

weitern Verlauf derselben, den Golfstrom, einer genauern Betrachtung unterziehen. Dafs die im Mexikanischen Meerbusen sich aufstauenden Wassermassen wieder abfliefsen müssen, ist natürlich; ebenso ist der weitere Verlauf der Strömung, nachdem sie um die Halbinsel von Florida herum nach Norden gelenkt, ein ganz gesetzmäfsiger, die allmähliche Ablenkung der Bahn nach Osten eine Folge der Drehung der Erde. Dafs sie aber diese Anfangsrichtung einschlägt, mufs ein Blick auf die Karte höchst auffallend erscheinen lassen. Hätten wir es hier mit einem blofsen Abströmen aufgestauter Wassermassen nach Gegenden, wo das Meer ein etwas niedrigeres Niveau hat, zu thun, so würde wohl einestheils eine Rückströmung und in Folge dessen eine Verlangsamung, ein Aufhalten der ursprünglichen Strömung stattfinden, anderntheils würde das Wasser, nachdem es durch den Kanal zwischen Cuba und Florida einen Ausweg gefunden, sich nach allen Seiten, besonders aber in der Richtung von West nach Ost, welcher die Wände des Kanals ungefähr folgen, ausbreiten müssen. Das Fortströmen in einer ganz andern Richtung, in einem Anfangs verhältnifsmäfsig schmalen, beinahe scharf begränzten Bette, mit so beträchtlicher Geschwindigkeit, wie es in Wahrheit stattfindet, weist, wie mir scheint, entschieden auf eine andere bestimmende Ursache einer so auffallenden Erscheinung hin.

Ehe ich meine Ansicht über die hier und in ähnlichen Fällen wirkende Ursache ausspreche, liegt mir ob, die anderweitig darüber beigebrachten Erklärungen anzuführen und zu beurtheilen. Sehr eingehend hat sich in neuerer Zeit mit dem Golfstrom, den merkwürdigen Erscheinungen, die er darbietet, sowie den muthmafslichen Gründen derselben der Amerikaner M. F. Maury, eine grofse Autorität in nautischen Angelegenheiten, beschäftigt. Ich verweise auf sein Werk: *Die physische Geographie des Meeres*. Deutsch bearbeitet von Dr. C. Böttger, Leipzig bei G. Mayer 1856.

Der Charakter dieses Werkes, dafs es neben einer Fülle

der schätzbarsten erfahrungsmäfsig festgestellten Angaben, neben bedeutenden und geistreichen theoretischen Ausführungen und Hypothesen nicht selten einen auffallenden Mangel an Kritik zeigt und wahrhaft phantastische Annahmen vorbringt, zeigt sich auch bei dieser Gelegenheit. Der Verfasser giebt in Bezug auf den Golfstrom zwei Hypothesen, die auf geradezu entgegengesetzten Voraussetzungen beruhen, sich vollkommen gegenseitig ausschliefsen. Er stellt sie aber ruhig neben einander hin, ohne auf ihren Gegensatz auch nur aufmerksam zu machen. Bei der einen, die ich für gänzlich unzulässig halte, wie ich demnächst zu zeigen versuchen werde, bleibt er schliefslich stehen, und läfst die andere fallen. Gerade diese aber scheint mir die richtige zu sein und eine viel weiter greifende Anwendung zuzulassen.

Die meiner Meinung nach unrichtige Hypothese besteht in Folgendem:

Auf die gemachte Bemerkung hin, dafs das Wasser der Karaibischen See und des Golfs von Mexiko den Kupferbeschlag der Schiffe mehr angreife als das Wasser anderer Meere, weshalb es wahrscheinlich salziger sey als anderes Meerwasser, wird die Folgerung gebaut: »dafs die Gewässer des Golfstroms, da sie in solcher Masse und mit solcher Geschwindigkeit in das Weltmeer hinausströmen, nicht allein ihnen eigenthümliche chemische Affinitäten besitzen, sondern wegen ihres gröfsern Salzgehaltes auch specifisch schwerer sind als das Meerwasser, durch welches sie in einem so klaren und wohl abgegränzten Kanal hindurchfliefsen« (S. 23 des angeführten Werkes). Dem gegenüber wird auf den geringen Salzgehalt der Ost- und Nordsee aufmerksam gemacht. »Wir haben nun auf der einen Seite das Karaibische Meer und den Golf von Mexiko mit ihrem Salzwasser, auf der andern die Ostsee mit einem Brackwasser von sehr mäfsiger Stärke. In der einen Gruppe dieser Meeresbecken ist das Wasser schwer, in der andern leicht. Zwischen ihnen liegt der Ocean; aber das Wasser will nothwendiger-

weise sein Niveau und Gleichgewicht suchen und behaupten. Hier fördern wir also eine der den Golfstrom erzeugenden Kräfte zu Tage.«

Das Unhaltbare dieser Hypothese liegt wohl klar zu Tage. Gebaut ist sie auf die Annahme, dafs das Wasser des Mexikanischen Meerbusens schwerer sey als das der Ostsee, wofür entschieden der Beweis nicht geführt ist, und schwerlich geführt werden kann. Der Verfasser selbst hebt hervor, dafs die gröfsere Ausdehnung durch die Wärme, welcher das Wasser im Mexikanischen Meerbusen ausgesetzt ist, in entgegengesetztem Sinne wirken mufs. Welche Einwirkung die überwiegende sey, müfste daher vor allen Dingen und zwar durch bestimmte quantitative Angaben entschieden werden. Die dazu nöthigen Beobachtungen würden dem Verfasser vielleicht zu Gebote gestanden haben: ich mufs mich mit rein theoretischen Erwägungen begnügen. Ich bin in Bezug auf das specifische Gewicht des Wassers der gerade entgegengesetzten Ansicht. Zugegeben, dafs um den Aequator herum im Laufe des Jahres eine beträchtliche Quantität reinen Wassers verdunste, was darauf hinwirken mufs, das Oberflächenwasser salzhaltiger zu machen, so wird diefs durch den gerade in diesen Gegenden sehr massenhaften Niederschlag wieder ausgeglichen. Wenn ferner die der starken Verdunstung ausgesetzte obere Schicht des Meeres dadurch wirklich schwerer werden sollte, so müfste sie natürlich herabsinken und durch anderes Wasser ersetzt werden. Dafs aber die Verdunstung in dieser Weise auf die ganze Wassermasse bis zum Meeresgrunde einen irgend merkbaren Einflufs ausüben könne, wird man doch wohl nicht behaupten wollen.

Aber ferner, wenn die behauptete Ungleichheit im specifischen Gewicht des Golfstrom- und des Ostseewassers stattfände: würde diefs Verhalten eine Bewegung der Gewässer wie den Golfstrom hervorzubringen im Stande seyn? Ganz gewifs nicht. Das in so weiter Entfernung vom Mexikanischen Meerbusen belegene, nur in so engen Strafsen sich öffnende Becken der Ostsee sollte eine merkbare

Wirkung bis auf so weite Entfernung hin ausüben? Und wenn diefs der Fall wäre, müfste nicht jedenfalls die Strömung in der Nähe der Ostsee durch den Sund und die Belte am stärksten seyn, und würde in gröfserer Entfernung sich nur mit abnehmender Stärke äufsern? Der Golfstrom zeigt aber in Wahrheit gerade das entgegengesetzte Verhalten.

Die Hypothese zur Erklärung der dem Pole zustrebenden Richtung der Gewässer des Golfstroms, der ich mich anschliefse, und die Maury gleichfalls aufstellt, beruht auf der Annahme, dafs das durch den Aequatorialstrom dahingewälzte Wasser, welches sich schliefslich im mexikanischen Meerbusen ansammelt und aufstaut, durch die Wärme, der es ausgesetzt ist, specifisch leichter wird als die Meergewässer in höheren Breiten. Ist diefs aber der Fall, so wird es vermöge der Centrifugalkraft vom Aequator nach den Polen hin abzuſliefsen streben, um durch anderes schwereres, das von den Polen dem Aequator zufliefst, ersetzt zu werden. Maury erläutert diefs sehr zweckmäfsig, indem er sagt, man möge sich den Aequator mit einer Schicht Oel statt von Wasser umzogen denken. Sowie die Erde ihre Rotation beginnt, würde offenbar die Oelmasse nach den Polen hinfliefsen, das schwerere Wasser, zum Theil unter der Oberfläche hinfliefsend, dem Raume um den Aequator zuströmen. Offenbar wird das specifisch leichtere Wasser sich in dieser Hinsicht ganz wie das Oel verhalten.

Aber diese Strömung des leichteren Wassers vom Aequator nach den Polen hin kann nur dann Platz greifen, wenn es bis zur Höhe der Gleichgewichtsoberfläche der Erde an der betreffenden Stelle heranreicht, oder durch Aufstauung über sie emporgehoben ist.

Diefs der Grund, warum die warmen Gewässer des Aequatorialstroms nicht früher schon nach den Polen abzuströmen suchen. Der Aequatorialstrom fand ja dadurch seine Entstehung, dafs um den Aequator herum durch Verdunstung sich gewissermafsen ein Thal in der Meeresfläche bildete, das Wasser unter das ihm an dieser Stelle zukom-

mende Niveau herabgedrückt wurde. Natürlich mufsten die Wasser der höhern Breiten vermöge der Schwere von beiden Seiten herbeifliefsen. Die Einwirkung der Centrifugalkraft auf leichteres Wasser um den Aequator herum kann offenbar erst dann in Kraft treten, wenn nicht die stärkere Gegenwirkung der Schwere zu überwinden ist, also erst dort, wo an den Rändern der Wasserbecken durch Aufstauung das Niveau hergestellt oder noch überstiegen wird.

So erklären sich die Erscheinungen, die der Golfstrom in seinem Verlaufe zeigt, vollkommen:

Im Golf von Mexiko staut sich das heifse Wasser des Aequatorialstroms (die Temperatur des Meerwassers steigt dort bis auf 32° C., am höchsten auf der Erde) bis über die Höhe der Gleichgewichtsoberfläche der Erde auf. Es mufs daher als specifisch leichter, sowie es dem umfliefsenden Becken entkommen kann, direct dem Pole zuströmen. Die spätere Ablenkung ist eine nothwendige Folge der Rotation der Erde.

Da der Einflufs der Centrifugalkraft als eine stetig wirkende Kraft anzusehen ist, erklärt sich auch, wie der Golfstrom trotz des zu überwindenden Widerstandes der übrigen Meeresgewässer, der gewifs höchst bedeutend ist, trotzdem ferner, dafs seine spätere Ausbreitung natürlich die Geschwindigkeit beträchtlich vermindert, noch weiterhin eine so grofse Geschwindigkeit in nördlicher Richtung behalten kann. Wenn nicht auf diese Weise der Impuls, der ihn dem Pole zutreibt, sich stetig erneuerte, würden die bewegten Wassermassen, wie mir scheint, viel früher zum Stillstand gelangen müssen.

Die verwandten Erscheinungen anderer Meeresströmungen sind durchaus geeignet, den angegebenen Erklärungsversuch zu unterstützen.

Der Abflufs der warmen Aequatorialgewässer längs der ostasiatischen Küste, der vielfach mit dem Golfstrom verglichen worden ist, zeigt ein ganz analoges Verhalten. Ja die localen Verhältnisse sind der Art, dafs der Verlauf, den

er nimmt, noch entschiedener zu Gunsten meiner Hypothese spricht. Maury, dessen positiven Angaben man gewifs volles Vertrauen schenken kann, charakterisirt diese Strömung so:

»Eine andere dieser Strömungen (nämlich der warmen Gewässer des Indischen Oceans) entweicht durch die Strafse von Malacca und fliefst, nachdem sich andere warme Ströme aus den Meeren von Java und China mit ihr vereinigt, wie ein zweiter Golfstrom zwischen den Philippinen und den Asiatischen Küsten hindurch in den stillen Ocean. Dann tritt sie den grofsen Kreislauf nach den Aleutischen Inseln an, das Klima mildernd und sich in dem Meere gegen die Nordwestküste Amerikas hin verlierend (S. 128).«

Nun betrachte man die Karte! Wenn ein Strom, nachdem er die Strafse von Malacca in fast ganz südlicher Richtung durchflossen hat, von da an den Weg zwischen der Küste von Indien und den Philippinen einschlägt, statt dieselbe Richtung beibehaltend zwischen Sumatra und Java einerseits, Borneo andererseits dahinzufliefsen, so mufs wohl gewifs eine Kraft existiren, die ihn jenen ersten Weg, fast genau in nördlicher Richtung zu nehmen zwingt — und das kann füglich keine andere seyn als die Centrifugalkraft. Eine entschiedene Richtung nach dem Pol zeigt diese Strömung in ihrem Verlauf noch ein zweites Mal, da, wie Maury berichtet, eine Oberflächenströmung nördlich durch die Behringsstrafse ins Eismeer fliefst.

Dergleichen Strömungen warmen, also specifisch leichteren Wassers in der Richtung von den Aequatorialgegenden nach den Polen hin sind noch mehrere erfahrungsmäfsig festgestellt. Einige von ihnen verfolgen mehr oder weniger nur die schon überkommene Richtung, soweit die entgegentretenden Continentalmassen es gestatten. So die Brasilianische Strömung, der südliche Arm der durch das Cap Roque gespaltenen Aequatorialströmung des Atlantischen Oceans, und die Mozambique-Strömung sammt dem auf der andern Seite von Madagascar nach Süden ziehenden Strom im In-



dischen Meer. Wir finden es ganz natürlich, dafs die an der Ostküste der Continente angestauten Wassermassen in dieser Richtung abfliefsen.

Dagegen giebt es auch gewisse andere Strömungen dieser Art, die ohne erweislich durch ein Hindernifs veranlafst zu seyn, von dem Bette warmen Gewässers um den Aequator herum sich loslösen, um den Polen zuzustreben. Und diese scheinen mir für die behauptete Einwirkung der Centrifugalkraft auf specifisch leichteres Wasser einen sehr schlagenden Beweis zu liefern. Dahin rechne ich den sogenannten nordwestlichen Ausflufs der atlantischen Aequatorialströmung, der etwa unter dem 10ten Grad westlicher Länge (Ferro) von dem Hauptstrom sich trennend gegen Nordwest fliefst, während jener, soweit die Gestaltung des Continents von Südamerika es gestattet, die westliche Richtung beibehält. Es kann an dieser Stelle sehr wohl unter Einwirkung der Ostspitze von Südamerika eine Aufstauung des Wassers erfolgen, wo dann sofort die Centrifugalkraft in Wirksamkeit treten mufs.

Ferner berichtet Maury, dafs wenigstens zu Zeiten ein Strom warmen Wassers im Indischen Ocean nach Süden hin mitten zwischen Australien und Afrika seinen Weg findet, der also offenbar durch keine gegenstehenden Landmassen in diese Richtung gezwungen wird.

Noch eine Strömung würde sehr entschieden zu Gunsten der angeführten Hypothese sprechen, wenn ihr Daseyn unzweifelhaft ausgemacht wäre. Maury berichtet über sie: »Die unerwartetste Entdeckung aber ist die der warmen Fluthung längs der Westküste Südafrikas, ihrer Vereinigung mit der Lagullasströmung, die höher hinauf die Mozambiqueströmung heifst und danach des gemeinschaftlichen Laufs beider nach Süden« (S. 239). Diefs widerspricht allerdings der früheren Annahme, wie sie noch auf den Berghaus'schen Karten zur Darstellung gekommen ist, nach welcher längs der Westküste Südafrikas die Wässer gerade in entgegengesetzter Richtung vom Cap nach dem Busen von Guinea strömen sollen, was sich auch sehr gut dadurch erklären

liefse, dafs dieselben das um den Aequator herum durch Verdunstung herabgedrückte Niveau herzustellen streben.

Sollten indefs nicht vielleicht beide Angaben richtig seyn? Steht in der Nähe des Guineabusens das Wasser unter dem dieser Stelle der Erdoberfläche zukommenden Niveau, so wird der Verlauf der Strömung der früheren, von Berghaus adoptirten Angabe gemäfs seyn. Wenn dagegen zu gewissen Zeiten des Jahres dort das Wasser höher angestaut wird und die Gleichgewichtsoberfläche erreicht oder übersteigt, so mufs vermöge der Centrifugalkraft auch hier das Wasser nach dem Pol hin abströmen. Unterstützt wird diese Ansicht dadurch, dafs in der Nähe des Golfs von Guinea der in diesem Erdgürtel sonst herrschende Südostpassat zur Sommerzeit durch einen Südwestwind (entstanden durch die Einwirkung der hohen Temperatur Sudans und der Sahara) ersetzt wird. Hierdurch wird offenbar die zur Entstehung der von Maury behaupteten Südströmung nach unserer Hypothese nothwendige Aufstauung des Wassers hervorgebracht werden können.

Ich möchte noch eine Erscheinung hierherziehen, die vielleicht auf dieselbe Kraft zurückzuführen ist: Von verschiedenen Polarreisenden wird berichtet, dafs sie bisweilen gewaltige Eisberge angetroffen haben, die dem Wind und der Oberflächenströmung entgegen mit bedeutender Geschwindigkeit in nördlicher Richtung hintrieben. Damit, diese Erscheinung unterseeischen Strömungen zuzuschreiben, kann ich mich nicht einverstanden erklären, weil, der aufgestellten Hypothese gemäfs, wie ich im Folgenden gleich ausführen werde, diese nur von den Polen nach dem Aequator hin gehen können. Aber ist nicht das Eis gleichfalls specifisch leichter als das umgebende Wasser, und erscheint es daher nicht ganz natürlich, dafs dergleichen Eisberge gerade wie warmes Wasser der Centrifugalkraft anheimfallend dem Pole zugetrieben werden?

Es ist selbstverständlich, dafs die Centrifugalkraft das schwerere Wasser umgekehrt von den Polen nach dem Aequator hintreiben mufs. Sie wird daher zunächst noch

beschleunigend auf die Gewässer der höhern Breiten wirken, wenn sie durch die Schwere getrieben wie auf einer schiefen Ebene herabfliefsen, das durch die starke Verdunstung um den Aequator entstehende Thal auszufüllen. Denn aber haben wir ihrer Einwirkung die zahlreichen unterseeischen Strömungen kalten Wassers, die sämmtlich von den Polen dem Aequator zufliefsen, zuzuschreiben, deren Vorkommen auf keine andere Weise erklärt werden zu können scheint.

III.

Ich wende mich nun zur Betrachtung der Luftströmungen und zwar vorzugsweise des vom Aequator nach den Polen gerichteten sogenannten Aequatorialstroms. Denn in der That läfst die seit Halley feststehende Erklärung des andern Theils des Phänomens, der Polarströmungen und ihrer Fortsetzung, der Passatwinde, nichts zu wünschen übrig. Auch die Erklärung des Gürtels der Windstillen um den jeweiligen Wärmeäquator herum, wo der durch die starke Hitze hervorgebrachte aufsteigende Luftstrom dicht über der Erdoberfläche im Allgemeinen keine andere Strömung aufkommen läfst, wird ziemlich übereinstimmend gegeben und scheint mir vollkommen zufriedenstellend zu seyn. Aber über den Weg, den von nun an die bewegten Luftmassen einschlagen, über die Ursache, die sie vom Aequator nach den Polen treibt, gehen die Meinungen sehr auseinander oder scheinen auch wohl etwas unbestimmt und unklar zu bleiben. »Durch die Passatwinde wird fortwährend Luft dem Aequator zugeführt, so dafs sie sich dort anhäuft, und daher wiederum nach den Polen abströmen mufs«, so ungefähr spricht man sich in geographischen Büchern über diesen Gegenstand aus, wobei als Erläuterung das Beispiel der warmen Stube angeführt zu werden pflegt, in welche durch die geöffnete Thür von unten her ein kalter Luftstrom eindringt, wo dann ein Theil der warmen Stubenluft in der Nähe der Decke abströmt. Aber das Beispiel scheint mir wenig zutreffend, da bei dem hervorgebrachten Erfolg

die bestimmte Begränzung der Luftmasse durch die Wände des Zimmers und die Decke offenbar sehr wesentlich mitbestimmende Elemente sind, die bei der grofsen geheizten Stube des Aequators nicht in gleicher Weise vorhanden sind, und da der bald sich wieder verlierende dem obern Theil der Thüröffnung entströmende warme Luftzug sich schwer mit dem bis in so hohe Breiten wirksamen Aequatorialstrom der Luft in Parallele stellen läfst. Verwandt mit obiger ist die Erklärung, die Kämtz in seiner *Meteologie* (Band I S. 138 ff.) giebt. Sie besteht im Wesentlichen darin, dafs, wenn die über einer Stelle der Erdoberfläche ruhende Luftsäule durch die Wärme stärker ausgedehnt wird und sich über das Niveau der umliegenden Gegenden erhebt, sie abströmen müsse, um die Gleichgewichtsoberfläche wieder herzustellen.

Aber abgesehen davon, dafs das Niveau der Atmosphäre keine festbestimmte Oberfläche ist, sondern jedenfalls durch die Temperatur mit bestimmt wird, ist es wohl durchaus unzulässig, solche in verhältnifsmäfsig grofser Nähe der Erdoberfläche vorgehende Erscheinungen wie die Winde herzuleiten aus den Veränderungen, welche die obersten Regionen der Atmosphäre, dort wo sie an den luftleeren Raum gränzt, oder sich allmählich verliert, über deren Wesen und Beschaffenheit wir gar nichts wissen, betreffen. Die Gewichtigkeit dieses Einwandes scheint mir um so gröfser, da die Aufwühlung der Luft sich schwerlich mehr als einige Meilen hoch erstrecken dürfte. Kämtz selbst bemerkt (Theil I S. 283): »Nun sind aber die obersten Theile der Atmosphäre so dilatirt, haben so wenig Adhäsion an einander, dafs die obersten Luftschichten einen Druck leiden können, ohne dafs dadurch die untern im mindesten modificirt werden.«

In neuerer Zeit hat Maury eine ganz abweichende Ansicht über die Circulation der Luft ausgesprochen, auf die ich hier etwas näher eingehen mufs, da ich einigen Aufstellungen desselben beipflichte, andere als unbegründet zurückweisen zu müssen glaube. Im Wesentlichen besteht

seine Hypothese in Folgendem, wobei ich auf die schematische Figur S. 65 seines Werkes verweise:

Ein Luftatom steigt am Nordpol in die Höhe, fliefst von dort als oberer Luftstrom (der die Erdoberfläche nicht berührt) dem Aequator zu bis in die Gegend des Wendekreises des Krebses, wo Maury einen Gürtel der Windstillen annimmt. Hier sinkt es herab und macht sich von nun an, in der Nähe der Erdoberfläche hinwehend, als der bekannte Nordostpassat bemerklich. Am Aequator, oder vielmehr in der Gegend des aequatorialen Calmengürtels, steigt es empor, und geht, nachdem es den Calmengürtel überschritten, nach der andern Halbkugel über, bis zum Wendekreis des Steinbocks in den oberen Regionen bleibend. Dort aber senkt es sich wieder und zieht in dem bekannten Aequatorialstrom der südlichen Halbkugel als Nordwest dem Südpol zu, wo es emporsteigt, um den entsprechenden Weg vom Süd- nach dem Nordpol einzuschlagen, den man nach obigen Angaben leicht wird verfolgen können. Ich hebe daraus nur hervor, dafs nach Maury's Ansicht mithin der Aequatorialstrom unserer Breiten mit der vorherrschenden Richtung von Südwest nach Nordost von der südlichen Halbkugel herkommt, am Aequator in die Höhe gestiegen ist, und sich in der Gegend des nördlichen Wendekreises zur Oberfläche herabgesenkt hat.

Was Maury ferner als Hypothese über die diese Circulation bewirkende Kraft vorbringt, namentlich in Betreff der behaupteten Hebungen, Senkungen und Durchkreuzungen der Luftströme, wobei er an den Magnetismus der Erde und die magnetischen Eigenschaften der verschiedenen Bestandtheile der Luft denkt, ist so gänzlich vag und unbestimmt, dafs man wohl vorläufig der Mühe überhoben ist, darauf näher einzugehen. Ich kann mir jede Berücksichtigung dieser höchst hypothetischen Hypothese um so mehr ersparen, da ich nur einen Theil seiner Aufstellungen mir zu eigen mache, und dieser mir ganz naturgemäfs zu seyn, keiner so unsichern Annahmen zu bedürfen scheint.

Mir scheint nämlich die Annahme eines vom Pol bis zu

dem zugehörigen Wendekreise in *oberen Regionen* dahinziehenden Luftstroms, der erst hier sich zur Oberfläche herabsenke, durch nichts erwiesen, seine Annahme in keiner Weise durch die Erscheinungen gefordert. Weht denn nicht in der kalten und gemäfsigten Zone der nördlichen Halbkugel der polarische Nordost oft genug an der Oberfläche hin? Dafs er nicht fortwährend der herrschende Wind ist, wie später in der heifsen Zone als Nordostpassat, liegt einfach darin, dafs der aequatoriale Südwest so oft mit ihm im Streite liegt, oder über ihn die Oberhand behält. Die naturgemäfse Vorstellung über den Polarstrom ist offenbar die, dafs nach der stark verdünnten Luft des heifsesten Erdgürtels die kältere Luft von höheren Breiten und vom Pole her gewissermafsen durch Saugen fortwährend hingezogen wird.

Dafs dagegen in der Nähe der Wendekreise der bis dahin nur in den oberen Regionen der Luft herrschende Aequatorialstrom sich der Oberfläche der Erde nähert, erklärt sich genugsam dadurch, dafs die früher erhitzte, beträchtlich leichtere Luft vom Aequator her beim Vorrücken in höhere Breiten allmählich sich abkühlt und daher schwerer werden mufs, ohne dafs man dabei den Magnetismus zu Hülfe rufen dürfte.

Ebenso wird man Maury beistimmen müssen, wenn er eine Durchkreuzung der über den Calmen emporsteigenden Luftströmungen des Nordost- und Südostpassats behauptet. Eine derartige Durchkreuzung ist, soviel mir bekannt, in Werken, welche diefs Thema behandeln, zwar meistens nicht geradezu in Abrede gestellt; vorherrschend war aber immer die Vorstellung, dafs die Luftmassen, nachdem sie um den Aequator in die Höhe gestiegen, im Allgemeinen, auf derselben Halbkugel bleibend, rückwärts dem Pole wieder zuströmten. Es ist Maury's Verdienst, diese Durchkreuzung entschieden behauptet, und in ihren Consequenzen, die er freilich bisweilen mir etwas zu weit zu ziehen scheint, verfolgt zu haben. In der That kann die Geschwindigkeit eines Lufttheilchens, das vom Nordostpassat getrieben bis

an die Gränze des aequatorialen Calmengürtels gelangt, in dieser Richtung keineswegs aufhören, wenn es auch durch die starke Erhitzung in die Höhe zu steigen gezwungen wird, da ein senkrecht in die Höhe gerichteter Impuls die horizontalen Componenten der Bewegung gar nicht ändert. Die Bewegung von Nordost nach Südwest wird daher dem Lufttheilchen verbleiben müssen, auch wenn es in einem aufsteigenden Luftstrome in die Höhe getragen ist, und es wird demnach den Calmengürtel zu durchschneiden und in die andere Halbkugel überzugehen streben. In ähnlicher Weise wird die vom Südostpassat zugeführte Luft in höheren Regionen durch den Calmengürtel hindurch zu unserer Halbkugel den Weg finden. Dafs diese Richtung nach dem Uebergang in die andere Halbkugel nach und nach in die entgegengesetzte übergeht, ist im Vorigen nachgewiesen.

Zwar wird während des Aufsteigens beider Luftströme und durch ihre gegenseitige Einwirkung auf einander die ihnen eingeprägte Geschwindigkeit in der Richtung von Nord nach Süd und von Süd nach Nord sich vermindern; bisweilen werden die von beiden Passaten bewegten Luftmassen sich gegenseitig aufhalten, oft aber werden sie auch einander vorbeigehen, oder sich durchkreuzen können, oder die stärkere Strömung wird die schwächere verdrängen. Wir sehen somit schon, wie eine Bewegung in der Richtung des Meridians vom Aequator nach den Polen hin entstehen kann, nämlich als Fortsetzung des Polarstroms der entgegengesetzten Halbkugel. Maury nimmt diese Art der Luftbewegung als die Regel an, so dafs im Allgemeinen die auf der nördlichen Halbkugel vom Aequator dem Pole zuwehende Luft von der südlichen Halbkugel herkomme, und umgekehrt. Meiner Meinung nach wird diefs zwar oft der Fall seyn, aber nicht immer. Es kann auch vorkommen, dafs die Luft unserer Halbkugel am Calmengürtel zurückgehalten, wieder als Aequatorialwind nach höheren Breiten zurückströmt; durch welche Kraft getrieben, werden wir später sehen.

Wir wollen nun die Beläge, die Maury für seine An-

sicht anführt, dafs die den höheren Breiten einer Halbkugel vom Aequator her zuströmende Luft von der entgegengesetzten herkomme, etwas näher ins Auge fassen. Ich bemerke übrigens, dafs vorzugsweise für die nördliche Halbkugel die Beweise stichhaltig erscheinen, nicht in gleichem Grade für die südliche.

Bekanntlich enthält die südliche Halbkugel sehr viel mehr Wasser als die nördliche, trotzdem ist der Niederschlag auf der nördlichen beträchtlich gröfser. Berghaus giebt die mittlere Höhe des jährlichen Niederschlags in der nördlichen gemäfsigten Zone auf 35 Zoll, in der südlichen gemäfsigten Zone auf 25 Zoll an. Eine Bestätigung findet diese Bemerkung dadurch, dafs, wenn man den Amazonenstrom, der beiden Gebieten angehört, abrechnet, mit Ausnahme des La Plata kein einziger bedeutender Strom der südlichen Halbkugel angehört. Gewifs also ist es eine auffallende Erscheinung, dafs auf der einen Halbkugel die ausdünstende Oberfläche, auf der andern die Condensation des Wasserdunstes zu Niederschlagmassen so bedeutend überwiegt. Allerdings wirken hierauf zwei Umstände ein, die mit der hier entwickelten Hypothese über die Circulation der Luft in keinem Zusammenhange stehen: die durchschnittlich etwas höhere Temperatur der nördlichen Halbkugel, welche eine stärkere Verdunstung zur Folge hat, und die gröfsere Masse des zum Theil hoch aus dem Wasser emporragenden Festlandes, welches gleichfalls, indem es die mit Wasserdunst geschwängerten Wolken aufhält, den Niederschlag befördert. Indefs erscheint es wohl fraglich, ob man ein so bedeutendes Resultat diesen beiden Umständen allein wird beimessen wollen. Offenbar würde der Uebergang von Luftmassen aus einer Halbkugel in die andere nach derselben Richtung hin sich wirksam erweisen. Wenn ich übrigens mit Maury einen solchen Uebergang annehme, so kann ich doch im Einzelnen seinen Ausführungen keineswegs beistimmen. Indem er die muthmafslichen Wege der Wasserdunst führenden Luftmassen verfolgt, leitet er fast immer den auf einer Halbkugel fallenden Nieder-

schlag aus der jenseitigen Halbkugel her, oft ohne dafs diese Annahme im mindesten nothwendig oder auch nur wahrscheinlich wäre. So, um den starken Niederschlag bei Patagonien und dem Cap Hoorn zu erklären, nimmt er an, es müsse diese Fülle von Wasserdunst schon von dem Nordostpassat der nördlichen Halbkugel angesammelt seyn, als wenn nicht auf dem langen Wege vom Wendekreis des Steinbocks an über ein weites Meer hin Gelegenheit genug wäre, mit Wasserdunst übersättigt zu werden. Eben so meint er, wie mir scheint, gleicherweise ohne zwingenden Grund, die Regenmenge in Oregon komme aus dem Gebiet des Südostpassats der südlichen Halbkugel.

Da, wenn eine solche Ueberführung von Wasserdunst aus einer Halbkugel in die andere stattfindet, die Ansammlung desselben vorzugsweise innerhalb des Passatgürtels stattfinden mufs, so kommt es wesentlich nur darauf an, in welchem Verhältnifs *innerhalb dieser Gürtel* die Wasserfläche zur Oberfläche des Festlandes steht. Nun ist die Wasserfläche des südlichen Passatgürtels zwar überwiegend, aber nicht in sehr hohem Grade; es scheint daher die so sehr viel gröfsere Menge des Niederschlags auf der nördlichen Halbkugel darauf hinzuweisen, dafs die mit Wasserdunst überladene Luft aus der südlichen Halbkugel öfter in die nördliche übergehe, als umgekehrt.

Maury führt ferner eine positive Thatsache an, die wohl als Beweis für die Ueberführung der Luft aus der südlichen in die nördliche Halbkugel angesehen werden kann. Ich beziehe mich hierbei auf den sogenannten Passatstaub, an welchem die Macht des Mikroskops in den Händen Ehrenberg's sich in so glänzender Weise bethätigt hat, der, ausgetrockneten Schlammbecken Südamerika's entstammend, bis zu den Küsten von Nordafrika, Süd- und Mittel-Europa geführt wird.

Ich verkenne nicht, dafs die angeführten Umstände kaum als wirkliche Beweise anzusehen sind.

Ihre Hauptstütze haben die gemachten Annahmen, sowie die, welche ich im Folgenden noch aufzustellen habe, in

theoretischen Erwägungen. Doch hielt ich es immerhin für zweckmäfsig, sie soweit als thunlich der Prüfung thatsächlicher Erfahrungen zu unterwerfen, wobei sich wenigstens herausgestellt hat, dafs dieselben mit der Hypothese vollkommen in Einklang sind.

Es bleibt uns noch die Einwirkung der Centrifugalkraft auf die Bewegung der Luft zu betrachten. Sie wird sich im Wesentlichen in derselben Weise zeigen, wie bei den Strömungen des Wassers. Schwerere Luftmassen werden dem Aequator zustreben, leichtere vom Aequator nach den Polen hinströmen. Dafs neben diesen Impulsen in horizontaler Richtung die durch die Schwere bedingten Bewegungen in senkrechter Richtung sich geltend machen, dafs die schwere Luft sich dicht über der Erdoberfläche lagert, die leichtere in die Höhe steigt, dafs ferner alle aus der Ausdehnsamkeit der Luft hervorgehenden Bewegungserscheinungen in Kraft bleiben, versteht sich von selbst, und es wird dadurch das Phänomen ein viel complicirteres als bei den Strömungen des Wassers. Im Ganzen aber wird es den oben angegebenen Charakter bewahren. Eine Masse specifisch leichter Luft wird natürlich zunächst in die Höhe steigen, bis sie gewissermafsen das ihr zukommende Niveau erreicht hat. Zugleich aber, wenn sie leichter als die in gleicher Höhe befindliche Luft ist, wird sie der Centrifugalkraft folgend vom Aequator nach den Polen hinwehen. Somit wird zunächst diejenige Luft, welche nach Durchschneidung der Aequatorialcalmen in die jenseitige Halbkugel vorgedrungen ist, stetig neue Impulse in der Richtung der Meridiane nach dem Pole zu erfahren, und in der That scheint es schwer erklärlich, wie ohne eine solche Beschleunigung der Geschwindigkeit die Bewegung in der Richtung des Meridians sich auf so weite Strecken hin erhalten könnte. Dann aber werden auch diejenigen Luftmassen, die im Gürtel der Windstillen des Aequators sich ansammeln, ohne ihn durchschneiden zu können, durch die Centrifugalkraft wieder zum Pole zurückgetrieben werden. Wir haben es also auch in diesem Falle nicht mit einem blofsen Abfliefsen

der aufgestauten Luft zu thun, wodurch dieselbe unmöglich eine so bedeutende Geschwindigkeit erhalten könnte, um bis zu hohen Breiten zu gelangen.

In Bezug hierauf aber mufs der Umstand, dafs der Wärmeäquator und im Zusammenhange damit der Gürtel der Calmen fast überall und zu allen Zeiten des Jahres auf der nördlichen Halbkugel liegt, unsere Aufmerksamkeit auf sich ziehen. Was wird wohl die Folge hievon seyn müssen? Von beiden Seiten her strömt die Luft dem Calmengürtel zu und steigt dort wegen der starken Erhitzung, der sie ausgesetzt wird, in die Höhe. Als specifisch leichter verfällt sie nun dem Einflufs der Centrifugalkraft. Nähme nun der Calmengürtel gerade die Gegend in der Mitte der Erde genau um den Aequator ein, so würde die Luft gleichmäfsig nach beiden Polen hin abströmen. Da er aber ganz in der nördlichen Halbkugel liegt, so treibt die Centrifugalkraft nach dem Nordpol hin, beschleunigt jede Bewegung in dieser Richtung, widerstrebt dagegen den nach dem Aequator gehenden Strömungen und verhindert vielleicht in manchen Fällen, dafs der Nordostpassat der nördlichen Halbkugel bis in die südliche vordringe. Der Südostpassat dagegen, der, um bis zum Calmengürtel vorzudringen, schon den Aequator passiren mufste, wird dadurch in seiner dem Nordpol zugerichteten Geschwindigkeit beschleunigt. Wir würden daher, worauf auch die Beobachtung, wie wir gesehen haben, hinzuweisen scheint, häufigere und stärkere Strömungen aus der südlichen Halbkugel in die nördliche zu gewärtigen haben, als umgekehrt.

Endlich scheint mir die Centrifugalkraft auch bei dem noch so räthselhaften Phänomen der Wirbelstürme eine Rolle zu spielen. Versetzen wir uns, um die Vorstellung zu fixiren, nach dem Antillenmeer, jenem Hauptschauplatz der furchtbaren Naturerscheinung. Bekanntlich springen die westindischen Wirbelorkane in der Regel zwischen dem 10ten bis 20sten Grade nördlicher Breite, also unweit der nördlichen Gränze des Gürtels der Aequatorialcalmen auf. Diefs deutet entschieden darauf, dafs sie durch das Zusam-

mentreffen der Passate beider Halbkugeln entstehen. Und wieder stimmt der Umstand, dafs sie im Allgemeinen hier nur in der nördlichen Halbkugel erscheinen, mit dem eben erwähnten Verhalten der Luftströmungen zusammen, dafs nämlich der Nordostpassat wenig oder gar nicht in die südliche Halbkugel vordringt.

Aus dem, was im ersten Abschnitt über die Bahnen bewegter Luftmassen gesagt ist, geht hervor — und die Erfahrung bestätigt das vollkommen (S. Maury S. 210) — dafs der Südostpassat, wenn er an die Gränze der Aequatorialcalmen gelangt, mit der Richtung der Parallelkreise einen viel gröfsern Winkel macht, als der Nordostpassat der nördlichen Halbkugel. Noch entschiedener nördlich wird er wahrscheinlich nach dem nothwendigen Aufenthalt während des Emporsteigens innerhalb der Calmen. Trifft also der Passat der südlichen Halbkugel, nachdem er die Calmen durchschnitten, mit dem der nördlichen zusammen, so mufs die resultirende Bewegung offenbar von Südost nach Nordwest gerichtet seyn, was in der That regelmäfsig die Richtung ist, welche das Wirbelcentrum beim Beginne des Laufs einschlägt. Da ferner beide Winde beim Zusammentreffen jedenfalls einen beträchtlichen Winkel mit einander bilden, so finden wir das Entstehen einer Wirbelbewegung begreiflich, wogegen ein System von Kräften, die unter sehr spitzen Winkeln auf eine Linie treffen, nicht zu einer drehenden, sondern nur zu einer fortschreitenden Bewegung in der Richtung der Diagonale Veranlassung geben würde. Hierin mag auch der Grund liegen, weshalb im Australocean an der Gränze beider Passate dergleichen Wirbelstürme nicht so häufig stattfinden. Die Region der Aequatorialcalmen weicht hier nicht so weit von dem mathematischen Aequator ab, und beide Passate treffen daher in sehr spitzem Winkel auf einander. Es scheinen überhaupt Wirbelstürme durch das Zusammentreffen beinahe entgengesetzter Winde zu entstehen, nur dafs anderwärts nicht die Passate beider Halbkugeln, sondern die entgegengesetzten Monsoone dazu Veranlassung geben. Uebrigens

lasse [illegible] ich hier auf die nähere Betrachtung der Wirbelbe[illegible]g, die dabei obwaltenden Erscheinungen und maafsg[illegible]en Verhältnisse nicht ein. Nur die Bahn, die der Wi[illegible] in seinem Fortschreiten beschreibt, soll uns noch et[illegible] beschäftigen. Ich machte schon darauf aufmerksam, dafs [illegible]iese Bahn gerade so ist, wie die einer bewegten Luftmas[illegible] Ein Südostwind auf der nördlichen Halbkugel wird n[illegible]nd n[illegible] nach Norden gerichtet, wendet dann in die [illegible]ichtung nach Osten und schreitet [illegible]besc[illegible]nigter Geschwindigkeit fort, er nimmt [illegible] W[illegible] den das Centrum eines *Westindia hurricane* [illegible]t.

Sollte [illegible]e[illegible]chst merkwürdige Uebereinstimmung nicht vielleicht in F[illegible]n eine naturgemäfse Erklärung finden? Bekanntlich steht innerhalb des Wirbels das Barometer immer auffallend niedrig, die Luft ist dort in hohem Grade verdünnt, wahrscheinlich weil die heftige Drehung des Wirbels mittelst der Centrifugalkraft die Luft nach aufsen treibt. Die ganze vom Wirbel umschriebene Luftmasse wird daher specifisch leichter seyn, als die umgebende Luft. Mithin tritt nunmehr die durch Rotation der Erde hervorgerufene Centrifugalkraft in Wirksamkeit und ertheilt der ganzen Luftmasse einen Impuls nach dem Nordpol zu. Aus der Anfangsrichtung und diesem Impulse erklärt sich dann die Bahn des Wirbels vollkommen.

Den Gründen, welche ich dafür angeführt habe, dafs man bei den Strömungen des Wassers und der Luft der Centrifugalkraft eine gewisse Rolle beizulegen habe, fehlt allerdings, um entscheidend zu seyn, eine sorgfältige Prüfung an dem Maafsstabe thatsächlicher Erfahrung. Indefs wollte ich mit meiner Ansicht nicht zurückhalten, damit eben die Aufmerksamkeit der Beobachter sich darauf richte, und sie um so eher entweder Bestätigung oder Verwerfung finde.

V. *Das Dichrooskop; von H. W. Dove.*

Ich verstehe darunter einen Apparat, welcher bestimmt ist folgende Aufgaben zu lösen:

1) Interferenzerscheinungen und Spectra in verschieden farbigen Beleuchtungen getrennt und in ihrer Combination darzustellen.
2) Die Phänomene des Dichroïsmus nachzubilden, sowohl die, wenn die dichroïtischen Krystalle durch eine doppelt brechende Vorrichtung z. B. die dichroïtische Loupe von Haidinger betrachtet werden als auch die, welche hervortreten, wenn die dichroïtischen Krystalle selbst als analysirende Vorrichtung in einen Polarisationsapparat angewendet werden.
3) Elliptisches, circulares, geradlinig polarisirtes und unpolarisirtes Licht beliebig mit einander zu combiniren nicht in der Weise, dafs das eine durch die polarisirende, das andere durch die analysirende Vorrichtung für sich hervorgerufen werde, sondern so, dafs es gleichzeitig die doppeltbrechenden Körper durchstrahle und dann einer beliebig analysirenden Vorrichtung unterworfen werde.

Bezeichnet Fig. 1 Taf. IV[1]) *ab* das dreiseitige auf einem gewöhnlichen Fernrohrstativ mit horizontaler und verticaler Bewegung in einer Hülse bewegliche messingene Prisma meines (Pogg. Ann. Bd. 35, S. 596 und Darstellung der Farbenlehre S. 202) beschriebenen Polarisationsapparates, welches am Ende die Collectivlinse mit dem darauf zu schraubenden Polarisationsspiegel *cd*, bei *a* den analysirenden Nicol mit der Ocularlinse trägt, so ist *hegf* das Dichrooskop, welches in einen der gewöhnlicheren Schieber, welche die übrigen Vorrichtungen tragen, eingesetzt werden kann, wobei diese übrigen Vorrichtungen (der polarisirende Nicol und die circularpolarisirenden Glimmerblättchen) zur Seite gelegt werden.

1) Es ist die *Octavtafel*, die irrthümlich als Taf. III bezeichnet ist. (P.)

Das Dichrooskop für sich ist ein viereckiger messingner Kasten, dessen Länge 81^{mm}, dessen Höhe 75^{mm}, dessen Breite 70^{mm}. Die in der Figur hintere Seite des Kastens ist geschlossen und in der Mitte dieser Seitenwand ein cylindrischer Aufsatz, in welchen ein Stift sich einschiebt, der entweder an einen durch *ef* bezeichneten Glassatz oder an einer drehbaren Glasscheibe sich befindet, die auf diese Weise mit einander vertauscht werden können. Die Drehung des Glassatzes oder der Scheibe erfolgt durch einen an der andern Seite desselben befindlichen aus dem Kasten hervorragenden Knopf, nachdem das aus der Oeffnung des cylindrischen Ansatzes hervorragende Ende des Einsatzstiftes, in welchen eine Schraube geschnitten ist, durch eine Schraubenmutter so weit befestigt, dafs die Drehung noch erfolgen kann. In die beiden offenen Seiten des Kastens *hf* und *fg* können farbige Gläser eingesetzt werden, während *he*, wenn man nicht andere Ständer anwendet, zur Aufnahme von gekühlten Gläsern oder Krystallen oder eines circular polarisirenden drehbaren grofsen Glimmerblatts dient. Die Oeffnungen *hf* und *gf* können durch Schieber verschlossen werden, während in *he* ein Schieber eingesetzt werden kann, der für prismatische Versuche eine Längenspalte erhält, für Gitterversuche hingegen einen andern mit kreisrunder Oeffnung. Zu dem Apparat gehören aufserdem zwei Spiegel 108^{mm} lang und 60^{mm} breit, ein belegter und ein schwarzer, von denen entweder der eine oder der andere bei *g* vermittelst eines nach *ge* hingehenden Schlittens unter dem Polarisationswinkel eingesetzt werden kann, wo dann der gewöhnliche Polarisationsspiegel *cd* entfernt wird. Ich werde in der Folge die bei *g* einzusetzenden Spiegel mit *cd* bezeichnen.

Der Apparat ist bestimmt für gewöhnliches Tageslicht oder directes unter dem Polarisationswinkel auf *cd* fallendes Sonnenlicht.

Um die Erscheinungen bei den verschiedenen Combinationen einfach zu bezeichnen, nehme ich an, dafs die

linear analysirende Vorrichtung so gestellt sey, dafs auf einer senkrecht auf die Axe geschliffenen Kalkspathplatte das Ringsystem mit dem schwarzen Kreuz erscheint. Es ist dabei vorausgesetzt, dafs die Ocularlinse senkrecht steht. Ist die Platte die eines Körpers, dessen Doppelbrechung schwach, oder soll eine Krystallplatte mit grofsem Axenwinkel betrachtet werden, so wird als analysirende Vorrichtung das polarisirende Mikroskop angewendet, welches ich (Farbenlehre S. 209) beschrieben habe. Es ist so eingerichtet, dafs das zu circularer oder elliptischer Analyse dienende Glimmerblättchen in gleicher Weise wie bei dem gewöhnlichen Ocular vorgeschlagen werden kann. Betrachtet man hingegen gekühlte oder geprefste Gläser oder Krystallplatten aus der Weite des deutlichen Sehens, so wird die Ocularlinse umgelegt und durch den gewöhnlichen analysirenden Nicol gesehen.

Man erhält nun folgende Combinationen:

1) *cd* belegter Spiegel, *ef* die Glasscheibe. Es gelangt zur analysirenden Vorrichtung, natürliches Licht von cd, linear polarisirtes von *ef*.

   a) *fg* durch den Schieber geschlossen, weifses Licht linear polarisirt.

   b) *fg* durch den Schieber geschlossen, in *hf* ein farbiges Glas, nach der Natur des Glases linear polarisirtes Licht monochromatisch oder mehrfarbig.

   c) Ohne Schieber und ohne farbiges Glas, weifses natürliches Licht und weifses linear polarisirtes, daher theilweise polarisirtes, die Ringe kaum sichtbar. Zieht man einen in *fg* eingesetzten Schieber, nachdem man lange das Ringsystem mit schwarzem Kreuz betrachtet, schnell hinweg, so sieht man zuerst subjectiv die complementaren Ringe mit hellem Kreuz.

   d) Ohne Schieber, das farbige Glas in *fg*, Verbindung unpolarisirten farbigen Lichtes mit weifsem linear polarisirten. Das Kreuz lebhaft in der Farbe

des Glases gefärbt, die Ringe in weifser Beleuchtung etwas verändert durch die gleichförmig farbige Beleuchtung.

e) Ohne Schieber das farbige Glas in *hf*, farbig linear polarisirtes Licht mit weifsem unpolarisirten. Die Ringe fast verschwindend, wegen der überwiegenden weifsen Beleuchtung.

f) Verschieden farbige Gläser in *hf* und *gf*. Das Ringsystem erscheint fast so, als wenn die analysirende Vorrichtung um 90° gedreht wäre, das Kreuz ist farbig und die Ringe erscheinen als Abwechselungen aus den Farben beider Gläser, indem die im homogenen Licht dunklen Stellen durch die durch *fg* eintrende farbige Beleuchtung erhellt werden.

g) Setzt man bei *eh* ein grofses drehbares Glimmerblatt ein, so erhält man die entsprechenden Combinationen von circularem und elliptischem Licht mit unpolarisirtem.

2) Der belegte Spiegel wird mit dem Polarisationsspiegel vertauscht. Es gelangen zur analysirenden Vorrichtung zwei Massen in derselben Ebene linear polarisirten Lichtes, oder wenn in *he* das Glimmerblatt eingesetzt ist, circularen oder elliptischen und zwar:

a) Beide weifs oder beide farbig, wenn in *hf* und *gf* keine Gläser oder gleichgefärbte (wie in 1 *a.b*)

b) weifs und farbig, wenn in *hf* oder *fg* ein farbiges Glas, wobei das Weifs so überwiegt, dafs die Wirkung des farbigen fast verschwindet.

c) Verschieden farbig, wenn in *hf* ein farbiges Glas, in *fg* ein anders farbiges, wobei streng genommen, das Planglas nicht dem Spiegel parallel seyn darf, sondern jedes geneigt unter dem der Farbe entsprechenden Winkel des Polarisations-Maximum.

Concentrirt man bei dem Polarisationsapparat ohne Dichrooskop das Licht einer weifsen Flamme auf den polarisirenden Nicol, und schaltet vor dem Auge ein 6^{mm} dickes

Kobaltglas ein, so erhält man die blauen und rothen Ringsysteme im kohlensauren Blei scharf getrennt [1]) einander durchschneidend und im Kalkspath die prachtvolle Abwechselung tief rother, blauer und violetter concentrischer Kreise. Durch Hinzufügung eines grünen Glases, kann man die blauen Ringe isoliren, durch die eines rothen Ueberfangglases die rothen. Aber solche Kobaltgläser, die die Mitte des Spectrum vollständig verlöschen, sind äufsert selten, und die Verdunkelung des Lichtes so grofs, dafs in weniger lichtstarken Apparaten die Erscheinung äufsert verkümmert wird, bei der gewöhnlichen Tagesbeleuchtung überhaupt nicht sichtbar ist, da die rothen Ringe dann ganz verschwinden. Dichromatische Combinationen durch Uebereinanderlegen verschieden farbiger Gläser sind aber für manche Farbe unmöglich, da ein rein rothes und rein grünes Glas überhaupt dann vollkommen undurchsichtig werden. Diese Uebelstände beseitigt vollständig das eben angege-

1) In diesem Falle ebenso, wie wenn man statt des dicken Kobaltglases ein blaues und rothes im Dichrooskop combinirt, kann es auffallen, dafs die dunkeln Ringe im blauen Licht viel mehr in der Richtung der Verbindungslinie der Mittelpunkte beider Systeme in die Länge gezogen sind, als die im rothen Licht, obgleich der Axenwinkel in rother Beleuchtung gröfser als in blauer ist. Der Grund der Erscheinung leuchtet aber durch die prismatische Analyse sogleich ein, das Spectrum der durch das Kobaltglas scheinenden Flamme erscheint nämlich bestehend aus zwei durch einen dunklen Raum getrennten Lichtmassen, von denen die rothe homogen, da die Gestalt der Spalte scharf hervortritt, während hingegen die blaue Lichtmasse sich über einen gröfsern Raum verbreitet und aus hellblau in dunkelblau übergeht. Die von dieser Lichtmasse erzeugten Ringe sind also nicht einfach sondern verhalten sich so, wie die Kreiswellen, welche auf einer Wasserfläche durch Tropfen gebildet werden, die nach einander in einer geraden Linie herabfallen. So wie aus den zusammenfallenden Elementarwellen hier zwei geradlinige etwas gegen einander geneigte Wellen entstehen, so bilden sich hier die dunklen Streifen, welche deswegen an der Seite geradlinig erscheinen und an dem einen Ende durch eine flachere Curve begränzt sind als an dem andern. Diese Entstehung wird anschaulich, wenn man mit dem Cobaltglase ein dunkelgrünes combinirt. Bei prismatischer Analyse wird dann die blaue Lichtmasse schmaler, im Polarisationsapparat die Ringe abgerundeter.

bene Arrangement c). Durch die Combination monochromatischer und dichromatischer Gläser, welche in *hf* und *fg* eingesetzt werden, kann man jede beliebige Vereinigung der Farben zu vielfarbigen Beleuchtungen erhalten, die man durch Verdecken von *hf* oder *fg* sogleich in ihre Componenten zerlegt, ja man sieht, wenn man ein rothes und grünes Glas verbindet, die Newton'schen Ringe in weifser Beleuchtung gleichsam unter seinen Augen entstehen.

Um hiervon eine nähere Anschauung zu geben, habe ich in Fig. 3, 4, 5, 6 Taf. IV die Erscheinung zweier gekreuzter sehr flach geschliffener Gypskeile in rother, gelber, grüner und blauer Beleuchtung gezeichnet, wo die in der Zeichnung weifsen Zwischenräume der dunklen Interferenzlinien in der entsprechenden Farbe erscheinend zu denken sind. Denkt man sich nun zwei dieser Zeichnungen übereinandergelegt, so erhält man die Phänomene der combinirten Beleuchtung. Da das den beiden Keilen gemeinsame Quadrat im Roth fünf, im Blau sieben Interferenzlinien zeigt, so ist die Abwechselung rother und blauer Streifen dann unmittelbar ersichtlich, da die Diagonale beider Farben gemeinsam schwarz erscheint. Eine sehr instructive Erscheinung erhält man, wenn man *fg* durch den Schieber verdeckt, nur einen Gypskeil betrachtet aber in *hf* ein Glas einsetzt, dessen eine Hälfte die eine Farbe, dessen andere die andere hindurchläfst. Das scharfe Absetzen der Interferenzstreifen tritt dann besonders klar hervor. Will man den Antheil anschaulich machen, welchen jede einzelne Farbe an der Erscheinung im weifsen Licht nimmt, so wählt man in *hf* ein Glas, dessen eine Hälfte farblos, die andere hingegen farbig ist.

Es sind mir keine durchsichtigen Körper bekannt, welche homogenes Gelb durchlassen. Für diese Farbe wurde daher eine andere Anordnung getroffen. Der Spiegel *cd* wurde entfernt, in *ef* statt der Glasplatte der polarisirende Glassatz substituirt, und bei *b* die Collectivlinse aufgesetzt. Nahe in den Brennpunkt derselben wurde nun dicht hintereinander eine durch Kochsalz gelbgefärbte Weingeist-

flamme auf der der Linse zugekehrten Seite gestellt und hinter derselben eine weifse Flamme, endlich zwischen beide die zum Färben dieser Flamme bestimmte Glasplatte. Da nun eine homogene Flamme durch andersfarbiges Licht durchstrahlt wird, so erhält man auf diese Weise die verlangte Combination.

In Ermangelung gut geschliffener Gypskeile kann man sich gut gekühlter Gläser oder Bergkrystall-Compensatoren bedienen.

Um das für die Interferenzen, wo gleiche Wege mit ungleicher Geschwindigkeit durchlaufen werden, gefundene auszudehnen auf Interferenzen, wo ungleiche Wege mit gleicher Geschwindigkeit durchlaufen werden, kann man sich dioptrischer Gitter bedienen.

Ich habe Pogg. Ann. Bd. 26, S. 310 gezeigt, dafs wenn man durch zwei gekreuzte dicht vor das Auge gehaltene Glasgitter nach einer hell beleuchteten Oeffnung oder einer Lichtflamme blickt, man die prachtvolle Erscheinung der in den Quadranten verzogenen Spectra in grofser Ausdehnung sieht, welche Fraunhofer auf der sechsten Tafel seiner Gitterversuche abgebildet hat. Die Zurückführung der schief verzogenen Spectra auf die von der Wellenlänge abhängige scheinbare Ablenkung des Lichtes erhält man sehr schön durch Einschalten eines monochromatischen, dichromatischen oder dreifarbigen Glases, in welchem Falle man die unveränderten Bilder der Oeffnung in regelmäfsigen Abständen, Systeme von Quadraten mit gemeinschaftlichen Ecken bilden sieht, und zwar im ersten Falle eins, im zweiten zwei u. s. f., oder durch Betrachtung monochromatischer Flammen. Bei Anwendung des Dichrooskops befindet sich die kreisförmige Oeffnung in einem in he eingesetzten Schieber. Sie wird durch die auf einander drehbaren Gitter aus der Weite des deutlichen Sehens betrachtet. Das abwechselnde Verdecken von hf und gf giebt die Componenten.

Für alle bisherigen Interferenzversuche ist es natürlich wünschenswerth die bei der Zusammenwirkung der Gläser sich geltend machenden homogenen Farben zu kennen. Man

erhält diefs, wenn man die kreisrunde Oeffnung mit einer engen Spalte vertauscht und statt des gekreuzten oder einfachen Gitters ein stark brechendes Flintglasprisma anwendet. Man erhält in gleicher Weise wie vorher die zusammensetzenden Spectra und das Ergebnifs ihrer Verbindung.

3) Zwischen dem belegten Spiegel *cd* und dem Planglase *ef* wird das drehbare Glimmerblatt eingeschaltet.

Man erhält hierdurch Combinationen von durch *ef* linear polarisirtem Lichte mit circularem oder elliptischem, welches aus *gf* zum Auge gelangt.

a) Ist ohne Farbengläser das Licht durch *gf* rechts circular, das durch *hf* einfallende linear, so zeigt das verschobene Kreuz in der Kalkspathplatte, dafs das austretende Licht rechts elliptisch.

b) Ist ohne Farbengläser das Licht durch *gf* links circular, so giebt diefs mit dem durch *hf* einfallenden linearen links elliptisches.

c) Ist durch Drehen des Glimmerblattes das Licht durch *gf* rechts oder links elliptisch, so bleibt es durch Combination mit dem linearen rechts und links elliptisch, nähert sich aber mehr dem linearen, welches es erreicht, wenn das Azimuth des Hauptschnittes 0° wird.

d) Setzt man ein farbiges Glas ein, um entweder das lineare oder das circulare (elliptische) Licht zu färben, so überwiegt die weifse Beleuchtung so, dafs man entweder die Figur des circularen (elliptischen) oder die des linearen in weifser Beleuchtung zu sehen glaubt.

e) Setzt man hingegen zwei farbige Gläser ein, so erscheint die Farbenfolge in den Ringen der geraden Quadranten verschieden von denen in den ungeraden und abgesetzt, während das Kreuz sich verzieht und gefärbt erscheint in der Farbe des circularen (elliptischen) Lichtes.

4) Das Parallelglas wird mit dem polarisirenden Glassatz vertauscht und in *g* der belegte Spiegel eingesetzt.

a) Der Glassatz wird so gestellt, dafs das bei *fg* eintretende dann durch Refraction polarisirte Licht eine Intensität hat gleich der des bei *hf* eintretenden dann durch Reflexion senkrecht darauf polarisirten. Auf der Kalkspathplatte entsteht keine Figur, das Licht ist unpolarisirt.

b) Bei *gf* wird der Schieber allmählich vorgeschoben und bei der immer steigenden Verschiedenheit der auf einander senkrecht polarisirten Lichtmassen geht das unpolarisirte Licht durch die Mittelstufe der theilweisen Polarisation in vollständig polarisirtes über. Man sieht die Erscheinung, als wenn zwei flache Prismen von Turmalin, deren Kanten der Axe des Krystalls parallel sind, allmählich zu einer immer dicker werdenden Platte übereinander geschoben werden.

c) Bei *hf* wird der Schieber allmählich vorgeschoben, nachdem der bei *gf* entfernt. Man erhält die Erscheinung, als wenn zwei Prismen von Rauchtopas (Rauchquarz) der Kante der Axe parallel, übereinandergeschoben werden.

d) Man setzt in *hf* und *fg* farbige Gläser ein und erhält dann die Erscheinungen der dichroïtischen Krystalle, und zwar:

α) Man entfernt die Kalkspathplatte und vertauscht den Nicol mit einem doppeltbrechenden achromatischen Prisma. Man erhält nun, wenn bei *he* eine runde Oeffnung eingesetzt, zwei Bilder derselben in verschiedener Farbe, die bei der Drehung des analysirenden Prismas in einander übergehen. Diefs ist die dichroïtische Lupe. Bei Anwendung des Nicols sieht man ein Bild seine Farbe ändern. Setzt man bei *hf* und *gf* gleichfarbige Gläser ein, und stellt den Glassatz so, dafs die Brechung und Spiegelung polarisirten Lichtmengen ungleiche Intensität haben, so erhält man zwei Bilder gleicher Farbe und

ungleicher Intensität, das austretende Licht ist theilweise polarisirt. Diefs repräsentirt die Krystalle, welche nur uneigentlich dichroïtisch genannt werden, aber an dieselben sich dadurch anschliefsen, dafs sie als analysirende Vorrichtung angewendet, die Erscheinungen des Turmalins in schwächerem Grade hervorbringen. Ist hingegen die Intensität und Farbe gleich, so stellt die Vorrichtung die Platte eines doppeltbrechenden Krystalls dar, der keine dichroïtischen Eigenschaften hat.

β) Man setzt die Kalkspathplatte ein und erhält nun die Erscheinungen, welche dichroïtische Krystalle entwickeln, wenn jene als analysirende Vorrichtungen im Polarisationsapparat angewendet werden. Streng genommen, ist aber hier das die polarisirende Vorrichtung, was dort die analysirende ist und umgekehrt. Da nach dem Reciprocitätsgesetz sich die eine Anordnung unmittelbar aus der anderen ergiebt, so habe ich der gröfseren Bequemlichkeit wegen, hier die Anordnung der Apparate beibehalten, wie sie bei den vorhergehenden Versuchen war.

Von den nun eintretenden Erscheinungen, wird man am einfachsten sich eine Vorstellung bilden, wenn man das, was man in der Kalkspathplatte in einer bestimmten farbigen Beleuchtung bei zusammenfallenden Reflexionsebenen des polarisirenden und analysirenden Spiegels erhielt, gelegt denkt auf die Erscheinung, welche diese Platte entwickelt, wenn sie bei gekreuzten Spiegeln in einer anders farbigen Beleuchtung betrachtet wird. Die Ringe sind eine Combination zweier farbigen Ringsysteme mit hellem und dunklem Kreuz, welches daher lebhaft gefärbt erscheint in der Farbe, welcher das helle Kreuz entspricht. Die Farbenfolge der Ringe ist daher eine höchst eigenthümliche, wie besonders deutlich hervortritt, wenn man gut gekühlte Gläser betrachtet. Von der Farbe der Gläser hängt es ab, ob man das

nachbilden will, was man sieht, wenn man einen Dichroït, dichroïtischen Glimmer, einen Rubellit, Repidolith oder Rauchquarz als analysirende Vorrichtung anwendet. Im ersten Falle erscheint das Kreuz blau, im zweiten roth bei vorwaltend grünen Ringen, im Rubellit ist das Kreuz das Roth der Alpenrosen, im Repidolith tiefgrau beinahe schwarz wie in dunklen Rauchquarzen, während die Ringe braungelb erleuchtet erscheinen. Was man durch Drehung des analysirenden Nicols um 90° erhält, ist ersichtlich, wenn man die Erscheinung mit dunklem Kreuz für die eine Farbe sich in die mit hellem, für die andere Farbe hingegen die mit hellem in die mit dem dunkeln verändert denkt. Besonders schön ist, wenn man bei einem rothen und blauen Glase als analysirende Vorrichtung ein achromatisches Kalkspathprisma anwendet. Die Ringsysteme, das eine mit blauem, das andere mit rothem Kreuz durchschneiden einander dann theilweise.

Von den Farben, welche durch die Combination der Ringsysteme hervortreten können, bekommt man unmittelbar eine Anschauung, wenn man an der dem Auge zugewandten Vorderseite eine Längsspalte eingesetzt und diese durch ein Bergkrystallprisma betrachtet. Durch das Uebereinandergreifen der beiden Spectra erhält man Farbeneindrücke, die man aus den Componenten nicht erwarten dürfte, entsprechend den Untersuchungen von Wünsch und Helmholtz. Die mitwirkenden Componenten erhält man aber in den verschiedenen Intensitätsverhältnissen, wenn man zwischen dem Bergkrystallprisma und dem Auge einen drehbaren Nicol einschaltet.

γ) Das Arrangement bleibt dasselbe nur wird bei *eh* das drehbare Glimmerblatt von $\frac{1}{4}$ Gangunterschied eingesetzt. Man sieht hier, daſs rechts oder links circulares oder elliptisches Licht von einer bestimmten Farbe sich verbindet mit links oder rechts circularem oder elliptischem Licht einer anderen Farbe. Die hier eintretenden Erscheinungen geben einen Aufschluſs über die

verwickelten Phänomene, welche man im Polarisationsapparate sieht, wenn man das circular polarisirende Glimmer- oder Gypsblättchen mit einem vertauscht, welches einen viel gröfseren Gangunterschied giebt.

Der Bedingung zur Entstehung der Circularpolarisation: gleiche Intensität zweier auf einander senkrecht polarisirten Lichtmengen, deren Gangunterschiede ein ungerades Vielfaches von Viertelundulation, kann bekanntlich auf zweierlei Weise genügt werden, durch zweimalige innere totale Reflexion in einem einfachbrechenden Körper oder durch Brechung in einem doppeltbrechenden. Der Bedingung der gleichen Intensität wird im ersten Falle entsprochen, dafs das Azimuth der Reflexionsebene mit der primitiven Polarisationsebene $\pm 45^{\circ}$, im zweiten das der Hauptschnitte. Für totale Reflexion dient das Rhomboëder von Fresnel, oder wenn das Licht in der Axe des Instruments bleiben soll, das von mir angegebene Reversionsprisma (Berichte der Berl. Acad. 1851; S. 492 und Farbenlehre S. 240). Bei der totalen Reflexion ist der Gangunterschied bei n Reflexionen $\frac{n}{8}$, bei Anwendung doppeltbrechender Körper der Dicke des Blättchens und der doppeltbrechenden Kraft derselben proportional. Airy spaltet daher ein Glimmerblättchen [1]), bis es den geforderten Gangunterschied giebt, während bei Babinet's Compensator die Veränderung allmählich durch übereinandergeschobene Bergkrystallkeile erfolgt. In beiden Fällen wird bei gleichbleibender doppeltbrechender Kraft die Dicke verändert. Diese bleibt hingegen gleich bei veränderter doppeltbrechender Kraft, wenn man, wie ich (Pogg. Ann. Bd. 35, S. 579) gezeigt habe, die Circularpolarisation dadurch hervorruft, dafs man zwischen der polarisirenden und analysirenden Vorrichtung eine Glasplatte prefst oder erwärmt. Da aber für die verschiedenen Stellen des Spectrums die Wellenlänge verschieden, so kann der Bedingung

1) Bei Darker ist diefs ein Gypsblättchen und eine Combination mehrerer in dem schönen Apparat, den er *retardig Slide* nennt.

eines bestimmten Gangunterschiedes nur für eine bestimmte Farbe gleichzeitig entsprochen werden, und es ergiebt sich unmittelbar aus den Intensitätsformeln für die beiden durch Doppeltbrechung getrennten Strahlen, dafs mit zunehmender Dicke des Blättchens der zwischen den verschiedenen Farben in dieser Beziehung stattfindende Unterschied entsprechend zunimmt, so dafs dieselbe Vorrichtung in dem einen Theile des linearpolarisirten Spectrums das Licht in circulares verwandelt, in einem andern in lineares, in andern in darauf senkrecht lineares mit allen Uebergängen durch rechts und links elliptisches. In den angeführten Versuchen über Circularpolarisation habe ich diefs nachgewiesen, indem ich durch ein sich drehendes Prisma die einzelnen Theile des Spectrums über die Oeffnung des polarisirenden Nicols streichen liefs, wo man das Ringsystem des Kalkspaths, dann alle den verschiedenen Polarisationszuständen entsprechende Formänderungen in den einzelnen Farben durchlaufen sieht, woraus die dann im weifsen Licht hervortretende sehr verwickelte Erscheinung ihre unmittelbare Erklärung findet. Das Dichrooskop giebt nun eine andere Ableitung derselben Erscheinung. Schaltet man nämlich das Glimmerblatt bei *he* ein und setzt in *hf* ein blaues, in *gf* ein rothes Glas, so sieht man bei Verdecken von *fg* die in den Quadranten abgesetzten Ringsysteme in rechts circularem (elliptischem) Licht, verdeckt man *hf*, die in den Quadranten abgesetzten Ringe in rother Beleuchtung in links circularem (elliptischem) bei Entfernung der Schieber, das Kreuz, dessen Aeste nach der einen Seite hin anders gefärbt sind als nach der anderen.

Der von mir angebene Polarisationsapparat gestattet die Erscheinungen objectiv darzustellen. Es ist nur nöthig durch die Collectivlinse eine intensive Lichtquelle auf der Oeffnung des polarisirenden Nicols zu concentriren und die Ocularlinse von dem analysirenden Nicol durch Annäherung an dem polarisirenden zu entfernen. Das aus dem analysirenden Nicol austretende Licht wird dann auf einer weifsen Fläche aufgefangen, wo das Ringsystem sich in ent-

sprechender Gröfse darstellt. Ich habe diefs nicht auf das Dichrooskop angewendet, denn in der That ist die Verdunkelung der objectiven Bilder schon sehr erheblich, wenn man vor das es betrachtende Auge ein tief farbiges Glas einschaltet.

Will man das Dichrooskop mit dem Nörrenberg'schen Apparat verbinden, so kann es folgende Einrichtung erhalten. Für die Zusammensetzung der Interferenzfarben fügt man der polarisirenden Glasplatte eine zweite ihr parallele hinzu. Die farbigen Gläser stehen dann in derselben lothrechten Ebene übereinander. Für die Nachbildung der dichroïtischen Erscheinungen stellt man die beiden Glasplatten so, dafs ihre Reflexionsebenen auf einander senkrecht stehen. Wegen der Schwierigkeit der Beleuchtung wird man den Apparat nur in unmittelbarer Nähe des Fensters gebrauchen können, welches wegen des Nebenlichtes die Intensität der Polarisationsfarben stark beeinträchtigt. In dieser Beziehung ist entschieden ein Apparat vorzuziehen, der indem er wie ein Fernrohr direct nach der Lichtquelle gerichtet werden kann, ebenso gut bei Tage als bei Abend auf jeder Stelle eines Zimmers gebraucht werden kann, und der wenn er der Weltaxe parallel gestellt wird, nach dem (Pogg. Ann. Bd. 35, S. 596) angegebenen Verfahren unmittelbar als Sonnenuhr, auch wenn nur Dämmerung ist, gebraucht werden kann, eine Anwendung, welche ich (Maafs und Messen S. 62) 1845 angegeben habe, 10 Jahr früher, ehe diese Apparate als Polaruhren unter einem besonderen Namen erschienen.

Das hier beschriebene Dichrooskop ist vom Mechanikus Langhoff in mehreren Exemplaren sehr zweckmäfsig angefertigt werden.

VI. *Ueber die Absorption des Lichtes in doppeltbrechenden Körpern; von H. W. Dove.*

Alle doppeltbrechenden Körper zerfallen nach den in der vorhergehenden Abhandlung erläuterten Erscheinungen in Beziehung auf die Absorption des Lichtes in folgende Abtheilungen:

1) Die Doppeltbrechung erfolgt ohne Absorption. Diefs sind die farblosen doppeltbrechenden Krystalle. Das austretende Licht ist farblos und unpolarisirt durch Uebereinanderlegen zweier auf einander senkrecht polarisirter Lichtmengen gleicher Intensität. In der dichroïtischen Lupe geben sie farblose Bilder gleicher Intensität.

2) Die Doppeltbrechung erfolgt mit Absorption und zwar für alle Farben beider Strahlen. Diefs sind die undurchsichtigen doppeltbrechenden Krystalle. Ihre doppeltbrechende Eigenschaft kann nur ermittelt werden durch Ablenkung der Polarisationsebene eines auf ihre Oberfläche fallenden polarisirten Lichtes und dadurch unterscheiden sie sich von den einfach brechenden undurchsichtigen Krystallen.

3) Die Doppeltbrechung erfolgt mit Absorption, diese ist aber für den ordentlichen und aufserordentlichen Strahl, in dem Sinne, in welchem dieser Ausdruck auch für optisch zweiaxige Krystalle gebraucht wird, dieselbe. Dieses sind die farbigen (möglicher Weise grauen) nicht dichroïtischen doppeltbrechenden Körper. Sie geben gleichfarbige Bilder gleicher Intensität in der Haidinger'schen Lupe.

4) Die Absorption erfolgt in der Weise, dafs der ordentliche und aufserordentliche Strahl an Farbe gleich aber an Intensität verschieden sind. Sie geben ungleich helle Bilder gleicher Farbe in der Lupe und das aus ihnen austretende Licht ist theilweise polarisirt. Diese Po-

larisation erfolgt im Sinne des ordentlichen oder aufserordentlichen Strahls, je nachdem $J_o > J_e$ oder $J_o < J_e$. Sie können als Polarisatoren unmittelbar angewendet werden, welches bei der ersten und zweiten Klasse nur dann stattfindet, wenn sie als Prisma das aufserordentliche Bild neben das ordentliche legen oder wenn, wie im Nicol'schen Prisma erfolgt, man die Richtung des einen Strahls unverändert läfst, während man die des andern so verändert, dafs es überhaupt nicht zum Auge gelangt. Der Uebergang von 1) in 4) zeigt sich sehr schön an Platten der Elbaer Turmaline, die aus dem Farblosen in immer tieferes Violett übergehen. Würden alle Farben gleichmäfsig absorbirt in dem einen Strahl und gar nicht in dem andern, so würden solche Turmaline dasselbe leisten, wie ein Nicol, aber ihm erheblich vorzuziehen seyn wegen geringer Dicke der Platte. Die stark polarisirenden grünen und ledergelben Turmaline nähern sich nur diesem Nicol durch die eine stets überwiegend bleibende Farbe

5) Die Absorption ist abhängig von der Schwingungsdauer und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes, der ordentliche und aufserordentliche Strahl haben daher verschiedene Farbe und verschiedene Intensität in der Lupe. Diefs sind die eigentlichen dichroïtischen Krystalle. Sie unterscheiden sich als Polarisatoren angewendet dadurch, dafs die Farben der Ringe andere und das diese durchschneidende Kreuz mehr oder minder intensiv gefärbt (Dichroït, Rubellit, Glimmer, Repidolith und die durch Färbung von Senarmont erhaltenen künstlichen dichroïtischen Krystalle).

6) Da mit Verminderung des Unterschiedes der Intensitäten des ordentlichen und aufserordentlichen Strahles die einseitig polarisirende Wirkung der dichroïtischen Krystalle abnimmt, so tritt als Gränzfall der ein, dafs die durch Doppeltbrechung entstehenden Bilder bei gleicher Intensität ungleiche Farbe haben. Ob der

Fall dichroïtischer Färbung ohne einseitig polarisirende Wirkung in aller Strenge erfüllt ist, läfst sich schwer ermitteln aber annähernd ist diefs allerdings der Fall. Der Glimmer von Jefferson County, der früher wegen seines grofsen Magnesiagehaltes für einaxig galt, und von dem ich (Pogg. Ann. Bd. 58, S. 158) nachgewiesen habe, dafs er zweiaxig sey, welcher in der dichroïtischen Lupe ein braungelbes und hellgelbes Bild zeigt und als analysirende Vorrichtung ein System von rothen und blafsgrünen Ringen entwickelt, zeigt, mit einem rothen Ueberfangglase combinirt, keine Spur von Ringen.

Die theoretische Untersuchung der dichroïtischen Erscheinungen erheischt die Bestimmung der Zusammenwirkung zweier ungleichfarbiger senkrecht auf einander polarisirter Strahlen im Allgemeinen von ungleicher Amplitude. Grailich hat in seinen Beiträgen zur Theorie gemischter Farben eine einfachere Aufgabe ausführlich behandelt, die nämlich, dafs unter Voraussetzung einer gleichen Amplitude verschieden farbige Strahlen in derselben Ebene polarisirt sind. Was den resultirenden Farbeneindruck betrifft, so ist dieser unabhängig davon, ob die Polarisationsebene zusammenfalle oder nicht, wovon man sich auch durch das Dichrooskop überzeugen kann. Man braucht nur bei der Stellung, wo die Lichtmenge des durch Brechung und des durch Spiegelung durch den Glassatz polarisirten verschieden farbigen Lichtes gleich sind, die dann hervortretenden Farben durch blofsen Anblick oder durch prismatische Analyse mit denen zu vergleichen, welche dieselben farbigen Gläser entwickeln, wenn das durch sie hindurchgegangene Licht gesondert von zwei parallelen Glasplatten, die hinter einander gestellt sind, in derselben Ebene polarisirt sind. Was aber die Gestalt der resultirenden Schwingung und den Gesammteffect des aus der continuirlich sich ändernden Polarisationsweise resultirenden Lichtes betrifft, so ist hier zunächst die einfache Frage zu beantworten, ob verschieden farbiges Licht gleicher Intensitat in zwei auf einander senkrech-

ten Ebenen polarisirt sich wie unpolarisirtes verhält. Man sieht ohne Weiteres, dafs die resultirende Schwingung nach einander alle die verschiedenen Polarisationsarten stetig durchläuft, welches eben eine Schwingungart ist, auf welche Porro die wirkliche Schwingung des unpolarisirten Lichtes zurückführt. Der experimentale Beweis, dafs dieses Licht wie unpolarisirtes sich verhält, ist aber schwer zu geben, denn über die relative Helligkeit der aus diesem Licht durch ein doppeltbrechendes Prisma hervorgerufenen zwei verschieden farbigen Bilder vermag das Auge so wenig zu entscheiden, dafs ein tief rothes und blaues Bild, wo sie über einandergehend rosa erscheinen, eher an dieser Stelle weniger hell erscheinen, als wo sie getrennt sind. Durchstrahlt dieses Licht aber doppeltbrechende Körper, so treten die stärksten Interferenzerscheinungen auf, wo sie sich bei gleichfarbigem Licht vollständig neutralisiren.

So wie aus der nach drei auf einander senkrechten Richtungen verschiedenen Elasticität nur zwei Strahlen resultiren, die mit ungleicher Geschwindigkeit die verschiedenen Richtungen eines Krystalls durchlaufen, so habe ich stets hier nur vom Dichroïsmus gesprochen in Beziehung auf diese beiden Strahlen. Die Frage, wie dieser Dichroïsmus auf einen Trichoïsmus in der Richtung jener drei Axen zurückgeführt werden könne, ist eine andere, auf welche ich hier nicht eingehe. Besonders interessant wäre es zu untersuchen, wie sich die Vertheilung der Farbe in der durch die conische Refraction entstehenden Lichtscheibe verhält.

Betrachtet man eine senkrecht auf die Axe geschliffene Turmalinplatte durch die dichroïtische Lupe, so erscheinen beide Bilder gleichfarbig und gleich hell. Als analysirende Vorrichtung angewendet entwickelt sie in einer Kalkspathplatte keine Interferenzringe. In der Richtung, in welcher sich die doppelte Brechung in eine einfache verwandelt, finden also keine dichroïtischen Erscheinungen statt. Diese Betrachtung hatte mich veranlafst, die polarisirende Wirkung als Kennzeichen anzuwenden, um darüber zu ent-

scheiden, ob ein Glimmer einaxig oder zweiaxig sey, da selbst, wenn die optischen Axen einen unmeſsbar kleinen Winkel mit einander bilden, doch dadurch die Lage zweier Hauptschnitte bestimmt wird, während die Lage des Hauptschnitts bei senkrechter Stellung der Axe unbestimmt bleibt. Nun hat aber Fresnel die Erscheinungen des Bergkrystalls im polarisirten Licht darauf zurückgeführt, daſs dessen Axe mit ungleicher Geschwindigkeit von zwei Strahlen durchlaufen wird, von denen der eine rechts circular, der andere links circular, und durch eine Combination von Quarzprismen diese Strahlen wirklich gesondert, endlich Airy sämmtliche Polarisationsphänomene des Quarzes darauf zurückgeführt, daſs das in der Richtung der Axe circulare Licht mehr gegen die Axe geneigt durch elliptisches in lineares senkrecht auf der Axe übergeht. Es schien mir daher nicht unwahrscheinlich, durch dichroïtische Bergkrystalle diese Ansichten einer neuen Prüfung unterwerfen zu können.

Brewster hat nachgewiesen, daſs die Amethyste aus rechts und links drehenden Bergkrystallen bestehen und ich habe später gezeigt, daſs dieſs auch für Bergkrystalle gilt, welche auf den Pyramidalflächen abwechselnd matte und glänzende Stellen zeigen, oder roth und grün angelaufen erscheinen, endlich von den sehr seltnen Individuen, an welchen beiderlei Trapezflächen vorkommen. Wollte man alle Verwachsungen rechts und links drehender Bergkrystalle Amethyste nennen, so müſste man also die farblosen von den farbigen unterscheiden.

Eine groſse Platte eines Brasilianischen Amethyst, senkrecht auf die Axe geschliffen, bis auf eine schmale gelbliche Stelle vollkommen farblos, welche die charakteristischen Erscheinungen des Amethyst im Polarisationsapparat in ausgezeichneter Weise entwickelt, gab keine Spur weder von Dichroïsmus in der Lupe, noch von polarisirender Wirkung als analysirende Vorrichtung. Ebenso verhielten sich sämmtliche von mir früher untersuchte aus rechts und links drehenden Theilen bestehende farblose Bergkrystalle, von denen ich sehr bezeichnende Stücke untersuchen konnte, ebenso

die künstliche Nachbildung derselben von Soleil durch keilförmiges Zusammensetzen rechts und links drehender Individuen. Ebenso wenig fand ich an geschliffenen Rauchquarzen, welche senkrecht auf die Axe stark linear polarisiren, Dichroïsmus in der Richtung der Axe, und von polarisirender Wirkung so schwache Spuren, dafs ich darüber nichts entscheiden konnte. Anders hingegen verhielten sich senkrecht auf die Axe geschliffene Platten der tief violetten Amethyste, bei denen die Färbung in den eigenthümlichen bandartigen unter stumpfen Winkeln zusammenstofsenden Streifen vertheilt war. In der dichroïtischen Lupe erscheinen diese Streifen in der Weise verschieden, dafs die violetten Streifen in dem einen Bilde den hellen in dem andern entsprechen und umgekehrt.

Da in den rechts drehenden Quarzen die rechts circulare Schwingung, in den links drehenden die links circulare mit gröfserer Geschwindigkeit fortgepflanzt wird, beide aber unter Voraussetzung gleicher Intensität linear polarisirtes Licht geben, dessen Polarisationsebene mit der primitiven des geradlinig polarisirten Strahles einen Winkel nach der rechten oder linken Seite hin macht, so sieht man leicht ein, welchen Einflufs bei Amethysten, welche aus rechts und links drehenden Theilen bestehen, die bei dem Dichroïsmus hervortretende ungleiche Absorption hervorrufen kann. Unter der Voraussetzung, dafs der links circulare Strahl vollständig vernichtet werde, wird das austretende Licht rechts circular seyn, hingegen links circular, wenn der rechts circulare Strahl vollständig absorbirt wird. Zwischen diesen beiden Extremen, deren Mitte das geradlinig polarisirte Licht bei gleicher Intensität beider Strahlen bildet, liegen alle Mittelstufen des elliptischen Lichtes. Bei der ungleichen Vertheilung der die Absorption bedingenden Färbung in den Amethysten hat man also, je nachdem man verschiedene Stellen bei dem Auge vorüberführt, diese verschiedenen Fälle zu erwarten, und diefs ist in der That der Fall, wobei zu beachten ist, dafs in der gesehenen Erscheinung sich diese Phänomene über einanderlegen können,

wenn verschieden wirkende Theile gleichzeitig vor die Pupille treten. Bei Anwendung der Amethyste als analysirende Vorrichtung habe ich auf diese Weise vom linear polarisirten Licht an grofse Annäherung durch elliptisches Licht an rechts und links circulares erhalten, ohne dieses je zu erreichen.

Der Quarz bildet auf diese Weise, wenn er dichroïtisch ist, einen Polarisationsapparat eigenthümlicher Art. Wäre die absorbirende Kraft so stark wie bei dem Termalin, so würde, wenn man bei den aus rechts und links drehenden Individuen die verschieden wirkenden Theile mechanisch sonderte, man zwei Apparate erhalten, von denen der eine senkrecht auf die Axe linear polarisirtes Licht austreten liefse, schief gegen dieselbe rechts elliptisches, in der Richtung der Axe rechts circulares, der andere in den entsprechenden Richtungen lineares, links elliptisches und links circulares.

Der Mangel der Erscheinung bei dem Rauchquarz führt zu der Annahme, dafs die senkrecht auf die Axe verschiedene Absorption in der Richtung der Axe gleich wird oder sich wenigstens, wenn dort eine schwache Wirkung stattfindet, der Gleichheit nähert. Der Mangel der Erscheinung in den farblosen Verwachsungen rechts und links drehender Individuen beweist, dafs in der Zwillingsbildung als solcher der Grund nicht liegt. Es ist also weder diese, noch die Färbung als solche, sondern eine bestimmte, welche das Bedingende ist. Bei schief geschnittenen Amethystplatten, welche die geradlinigen Interferenzstreifen geben, zeigen sich Polarisationswirkungen analog denen in der Richtung der Axe, doch konnte ich nicht darüber entscheiden, ob sie sich der linearen Polarisation mehr nähern.

VII. *Optische Notizen; von H. W. Dove.*

1. Ueber Kalkspathzwillinge.

In Pogg. Ann. Bd. 107 S. 333 hat Hr. Pfaff die Erscheinungen beschrieben, welche geprefste auf die Axe senkrecht geschliffene Kalkspathplatten im Polarisationsapparat zeigen und sie Fig. 10 bis 14 abgebildet. Bei dem Anblick dieser Zeichnungen fiel es mir auf, dafs diese so genau die Erscheinungen auf die Axe geschliffener Kalkspathzwillinge zeigen, dafs ich ehe ich die Abhandlung gelesen, glaubte, es sey diefs die Darstellung solcher Zwillinge, von denen ich die Nachbildung der einen durch Einschalten eines Glimmerblattes zwischen zwei centrirten Kalkspathplatten erhalten und in den Versuchen über Circularpolarisation beschrieben habe. Ich besitze noch 5 Platten von jener Zeit her und auch andere haben sich von der Uebereinstimmung der Figuren mit den in diesen Platten hervortretenden Ringsystemen überzeugt. Die Beobachtung des Hrn. Pfaff scheint mir dadurch an Interesse zu gewinnen, dafs aus ihr hervorgeht, dafs eine Zwillingsbildung möglicherweise durch einen einfachen mechanischen Druck hervorgerufen werden kann.

2. Ueber flatternde Herzen.

Die von Wheatstone gemachte Beobachtung, dafs ein in lebhaften Farben auf einen anders farbigen Grund ausgeführtes Bild rasch hin- und herbewegt, auf dem Grunde zu schwanken scheint, habe ich, gestützt auf die von Brewster zuerst gemachte Wahrnehmung, dafs auf einer geognostischen Charte blau und roth nicht in einer Ebene zu liegen scheinen, durch eine scheinbare Parallaxe erklärt. Bewegt nämlich das Blatt sich in einer Ebene, so beschreibt *das Bild* und der Grund gleich grofse Tangenten an Kreisen, *deren Radien* wir verschieden annehmen, eine An-

sicht, die dadurch wahrscheinlich wird, dafs diese Täuschung am deutlichsten im indirecten Sehen hervortritt, wobei dem Nichtachromatismus des Auges stärker sich geltend macht als bei dem directen Sehen. Nun habe ich aber durch vielfache Versuche gezeigt, dafs die Beurtheilung einer Entfernung durch binoculares Sehen erfolgt, nicht durch monoculares, und es schien mir daher wahrscheinlich, dafs der Einflufs, welchen selbst bei binocularem Sehen die Nichtachromasie des Auges auf die Beurtheilung der Entfernung äufsert, in erhöhtem Maafse eintreten müsse bei monocularem Sehen. Natürlich müssen, wenn es sich um eine genauere Untersuchung die Achromasie betreffender Erscheinungen handelt, Farben des Spectrums angewendet werden.

Stellt man einen dunkeln Schirm mit einer mehrere Millimeter weiten Oeffnung vor eine helle Lichtflamme, und betrachtet dieselbe durch ein dicht vor die Augen gehaltenes gekreuztes Glasgitter, so sieht man die auf der sechsten Tafel der Fraunhofer'schen Gitterversuche dargestellte Erscheinung der in den vier Quadranten verzogenen Spectra in gröfster Ausdehnung. Hier hat man also in derselben Ebene eine grofse Anzahl von Abwechselungen verschiedener Farben. Diese erscheinen aber durchaus nicht in einer Ebene, die Spectra erscheinen nämlich in der Weise, dafs sie den Eindruck machen von Cometen, deren rothe Köpfe dem Beobachter sämmtlich zugekehrt sind, während die blauen Schweife abgewendet. Ich erkläre mir diesen Eindruck dadurch, dafs indem das Auge, welches für roth weitsichtiger ist als für blau, sich den mittleren Strahlen anpafst, das Roth ihm zu nahe, das Blau ihm zu fern erscheint. Schaltet man nun zwischen dem Gitter und dem Auge ein tief violettes Glas ein, so sieht man die kreisrunden rothen Bilder die Ecken von Schachbrettartig vertheilten Quadraten bilden, deren Seiten gröfser sind als die der blauen Bilder, welche in ähnliche Quadrate vertheilt sind.

Die Ebene dieser Quadrate scheint nun erheblich hin-



ter der der rothen zu liegen und wenn man ein Glas anwendet, welches noch grüne Bilder jenen beiden hinzufügt, so sieht man die Vertheilung in drei Ebenen, von welchen die der grünen Bilder die mittlere Stelle einnimmt. Ich habe, um gegen Täuschung sicher zu seyn, die Versuche auch von andern mit gleichem Erfolge wiederholen lassen.

Es wurde nun durch dieselbe Oeffnung in einen dunkeln Raum Sonnenlicht eingelassen und durch eine hinter das Gitter gestellte Collectivlinse die Spectra objectiv auf einem weifsen Schirm projicirt. Die Erscheinung tritt hier bei den kleineren Dimensionen des Bildes weniger auffallend hervor, aber bei monocularer Betrachtung entschieden auffallender als bei binocularer.

Es ist aus diesen Versuchen unmittelbar ersichtlich, warum nach der gegebenen Erklärung ein rothes Bild auf grünem Grund sich weniger zu verschieben scheint als ein rothes auf blauem.

3. Ueber die Reflexion des Lichtes von rauhen Flächen.

Bekanntlich hat Fresnel die Erscheinung, dafs eine mattgeschliffene Glasplatte unter schiefer Incidenz des Lichtes röthlich erscheint, auf eine äufserst sinnreiche Weise dadurch erklärt, dafs wegen der gröfsern Wellenlänge des rothen Lichtes für dieses Licht die Platte bereits spiegelnd wirke, während sie das blaue und violette Licht wegen seiner kürzeren Wellenlängen noch zerstreue. Neuerdings hat Hankel die Fresnel'sche Erklärung dadurch zu erhärten gesucht, dafs er nachgewiesen, dafs nach der Feinheit des Schliffes die Färbung bei verschiedenen Einfallswinkeln auftritt, auch einen prismatischen Versuch angestellt, bei welchen »wenn das spiegelnd zurückgeworfene rothe Licht auf das Auge fällt, das Roth im Spectrum aufserordentlich stark strahlend und leuchtend wird, während an den übrigen Farben keine Aenderung zu bemerken ist.« Da man aber auf sehr verschiedenem Wege die Fresnel'sche Erklärung ganz direct prüfen kann, so werde ich hier die Methoden, wie diefs geschieht, angeben.

Dicht neben eine Lichtflamme wurde horizontal eine mattgeschliffene Glasplatte gelegt, welche ihre untere Hälfte verdeckte, so daſs wenn das Auge nahe in der Ebene der Platte, das Spiegelbild derselben sich unmittelbar an die Flamme als Verlängerung derselben nach Unten anschloſs. Betrachtet man beide aus einer etwas gröſsern Entfernung als der Weite des deutlichen Sehens durch ein dickes Kobaltglas, so erscheint wegen der Nichtachromasie des Auges die rothe Flamme in der blauen, die in einem intensiven Rande sie und ihr Bild umhüllt. Erhöht man nun das Auge über die Fläche der Scheibe allmählich, so verschwindet diese blaue Umsäumung im Spiegelbilde zuletzt vollständig.

Verdeckt man die Flamme dicht an der Glasplatte durch eine kleine Oeffnung und betrachtet sie und ihr Spiegelbild durch ein vor das Auge gehaltenes gekreuztes Gitter, so verschwindet das violette Ende in den Spectris der gespiegelten Oeffnung in gleicher Weise.

Dasselbe erfolgt, wenn man eine Längsspalte aufstellt, deren obere Hälfte durch das directe, die untere durch das gespiegelte Licht beleuchtet ist und beide durch ein Flintglasprisma von 60° betrachtet.

Noch überzeugender wird der Versuch, wenn das Prisma von Bergkrystall ist, wo das violette Ende des einen Spectrums das rothe Ende des andern übergreift, und jenes eigenthümliche lebhafte Roth erzeugt, welches im Spectrum nicht vorkommt. Das Verschwinden des violetten Antheils und das Uebergehen in das homogene Roth des einen Spectrums tritt hier in derselben Weise hervor, als wenn man durch einen zwischen dem Bergkrystallprisma und dem Auge eingeschalteten Nicol das eine Spectrum durch Drehen des Nicols zum Verschwinden bringt.

Combinirt man in den vorigen Versuchen die Gitter oder Prismen mit einem dichromatischen die Mitte des Spectrums verlöschenden Glase, so erhält man das Verschwinden der gesonderten blauen Lichtmasse, während die rothe bleibt.

4. Ein Gitterversuch.

Ein den Unterschied der Wellenlängen für die verschiedenen Farben besonders klardarstellender Versuch ist folgender. Man beleuchtet den Glassatz im Dichroskop durch verschieden farbige Gläser, setzt, nachdem man bei ihm eine kleine Oeffnung angebracht hat, in es ein doppelt brechendes Prisma ein, und blickt in dasselbe durch ein einfaches unmittelbar vor das Auge gehaltenes Gitter, dessen Linien der Verbindungslinie der beiden Bilder parallel sind. Man erblickt nun statt der Seitenspectra die Wiederholungen der beiden verschieden farbigen Oeffnungen in den den Wellenlängen der Farben entsprechenden Abständen in zwei einander parallelen geraden Linien. Durch dieses Gitter oder ein gleichseitiges Flintglasprisma enthält man zugleich die Analyse der Farbenantheile, welche in beiden Bildern zusammentreten, wenn man das doppeltbrechende Prisma allmählich dreht und dadurch die Erläuterung der entsprechenden Farbenveränderungen in der dichroïtischen Lupe.

VIII. *Eine Bemerkung über die Flüssigkeiten, welche die Polarisationsebene des Lichtes drehen; von H. W. Dove.*

Nachdem es gelungen ist, die Erscheinungen, welche der Bergkrystall in der Richtung der Axe zeigt, darauf zurückzuführen, dafs derselbe mit ungleicher Geschwindigkeit von einem rechts und links circular polarisirten Strahle durchlaufen werde, erscheint die Annahme gerechtfertigt, dafs dasselbe in Flüssigkeiten erfolge, welche die Eigenschaft zeigen, die Polarisationsebene linear polarisirt einfallenden Lichtes proportional der Länge des von diesem in ihnen durchlaufenen Weges nach der Rechten oder Linken hin abzulenken, mag diese Eigenschaft ihnen ursprünglich in-

wohnen, oder durch sie umfliefsende elektrische Ströme erst in ihnen hervorgerufen oder die bereits vorhandene modificirt werden. Die Annahme einer doppeltbrechenden Kraft in Flüssigkeiten hat, da jene sich in allen festen Körpern so innig an die krystallinische Structur derselben anschliefst, dafs sie diese vorauszusetzen scheint, etwas so wenig wahrscheinliches, dafs es auffallend erscheint, dafs das von Fresnel angewendete Verfahren, die circulare Doppelbrechung in der Richtung der Axe des Bergkrystalls nachzuweisen, nicht auf eine Combination von Flüssigkeitsprismen ausgedeht worden ist, von denen die eine rechts, die andere links dreht. Solche Versuche sind vielleicht mit negativem Erfolge angestellt, aber so viel mir bekannt ist, nicht veröffentlicht worden.

Der von mir am Amethyst in der Richtung der Axe nachgewiesene Dichroïsmus und die aus demselben hervorgehende polarisirende Wirkung desselben, schien mir ein Mittel anzudeuten, die hier angeregte Frage einer Prüfung zu unterwerfen. Ich habe eine concentrirte Zuckerlösung durch übermangansaures Kali und durch Indigo gefärbt, ebenso Terpentin durch Bernsteinlack, und diese unmittelbar und dann auch unter dem Einflufs eines Rumkorff'schen Apparates, welcher die Polarisationsebene des in die Flüssigkeit eintretenden Lichtes sehr deutlich drehte, darauf untersucht, ob sie als polarisirende oder analysirende Vorrichtung angewendet irgend wirksam sich zeigten aber diefs nicht gefunden. Die Farbstoffe waren so angewendet, dafs eben noch die Intensität des Lichtes ausreichte, um durch die Flüssigkeitssäule hindurch sich von dem Nichtvorhandenseyn der polarisirenden Wirkung zu überzeugen, und wenn man bedenkt, wie gering die Menge des Farbstoffs im Amethyst ist, wird diefs als ausreichend betrachtet werden dürfen. Aber negative Ergebnisse entscheiden nie darüber, ob kräftigere Apparate oder eine andere Wahl der Farbstoffe und Flüssigkeiten nicht ein positives Resultat geben würden. Meine Absicht bei Veröffentlichung dieser Versuche ist daher nur, die Aufmerksamkeit auf eine

Frage zu lenken, deren Beantwortung, in welchem Sinne sie auch erfolgt, gleiches Interesse darbietet.

IX. *Chemisch-analytische Beiträge; von Heinr. Rose.*

Trennung der Thonerde von der Kalkerde.

Bei dem gewöhnlichen Gange der Untersuchung, den man bis jetzt allgemein befolgt hat, pflegte man diese Basen durch Ammoniak zu trennen. Obgleich die Kalkerde durch eine Ammoniakflüssigkeit, welche vollkommen frei von kohlensaurem Ammoniak ist, nicht gefällt wird, so ist diese Art der Trennung unangenehm, da man sorgfältig bei der Operation den Zutritt der atmosphärischen Luft abhalten mufs, durch welche sich kohlensaure Kalkerde erzeugt, welche die Thonerde verunreinigen kann. Man hat dieselbe Schwierigkeit, wenn man die Lösung der Basen mit Ammoniak der Sättigung nahe bringt, und die Thonerde dann durch Schwefelammonium fällt. Es ist bei diesen Fällungen durchaus nöthig, die Thonerde, wenn man nicht zu kleine Mengen erhalten hat, noch einmal in Chlorwasserstoffsäure oder in einer anderen Säure aufzulösen, und von Neuem mit Ammoniak zu fällen, um sich zu überzeugen, ob in der abfiltrirten Flüssigkeit noch Kalkerde enthalten ist, oder nicht.

Durch eine sehr einfache Vorsichtsmafsregel kann man indessen alle Ungenauigkeiten und alle Unannehmlichkeiten bei der Fällung der Thonerde vermeiden, und ein sehr genaues Resultat erzielen. Nachdem man nämlich die Thonerde durch Uebersättigung mit Ammoniak gefällt hat, bringt man das Ganze bis zum leisen Kochen und unterhält dasselbe so lange, bis kein Geruch nach freiem Ammoniak mehr zu bemerken ist. Es wird dadurch die Thonerde

vollständig gefällt, und man braucht statt des Ammoniaks nicht Schwefelammonium anzuwenden, was gewifs nur angenehm seyn kann. Denn der Nachtheil bei der Fällung der Thonerde durch Ammoniak besteht nur darin, dafs man ein Uebermaafs desselben anwendet, wodurch etwas Thonerde aufgelöst wird. Man hat aber nun den grofsen Vortheil, das Filtriren der Thonerde mit Bequemlichkeit vornehmen zu können; man braucht sich nicht damit zu übereilen, und den Zutritt der Luft mit Aengstlichkeit auszuschliefsen. Es ist ferner nicht nothwendig, eine Ammoniakflüssigkeit anzuwenden, die man mit Sorgfalt von jeder Spur von kohlensaurem Ammoniak befreit hat; man kann selbst nach der Fällung mit Ammoniak das Ganze vor dem Filtriren so lange stehen lassen, dafs die Thonerde sichtlich mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt ist. Durchs Kochen wird alle gefällte kohlensaure Kalkerde durch das vorhandene ammoniakalische Salz zersetzt und vollständig wieder aufgelöst.

Es versteht sich, dafs in der Lösung so viel Chlorammonium oder ein anderes ammoniakalisches Salz vorhanden sey, dafs die Auflösung der kohlensauren Kalkerde durchs Erhitzen möglich wird.

Man stöfst hierbei bisweilen auf einen unangenehmen Umstand. Wenn gefällte Thonerde längere Zeit mit der Flüssigkeit, aus welcher sie gefällt worden, gekocht worden ist, so ist sie oft von einer so gelatinösen Beschaffenheit, dafs sie, wenn sie ausgewaschen werden soll, die Poren des Filtrums vollkommen verstopft, und kein Waschwasser hindurchläfst. Sie ist dabei vollkommen durchscheinend. Eine Thonerde von dieser Beschaffenheit mufs man, wie Gr. Schafgotsch gezeigt hat, auf folgende Weise behandeln: Nachdem sie auf das Filtrum gebracht, wird dieselbe gar nicht ausgewaschen, sondern, nachdem alle Flüssigkeit vollständig abgetröpfelt ist, bringt man sie mit dem Trichter in das Trockenspinde, und setzt sie so lange einer gelinden Hitze aus, bis sie ein geringeres Volumen eingenommen hat, halb trocken geworden ist, und gegen das Papier des Fil-

[illegible] gedrückt, dieses noch benetzt. Wenn man sie dann mit Wasser, namentlich mit heifsem, übergiefst, so läfst sie sich gut und vollkommen auswaschen. Hat man den Niederschlag zu stark getrocknet, so dafs er beim Drücken das Papier nicht mehr benetzt, und hornartig geworden ist, so läfst er sich nicht gut vom Wasser durchdringen; er schwimmt auf demselben und kann nicht gut ausgewaschen werden. — Die gallertartige Thonerde, welche man durch Kochen erhält, löst sich auch im feuchten Zustand etwas schwer in Chlorwasserstoffsäure auf, wie überhaupt Thonerde, die heifs gefällt worden ist.

Sehr kleine Mengen von Kalkerde können von der Thonerde auch auf folgende Weise getrennt werden: Man fügt zu der Auflösung etwas Weinsteinsäure, und übersättigt sie darauf vermittelst Ammoniaks. Wenn Kalkerde allein in der Lösung enthalten wäre, so würde weinsteinsaure Kalkerde gefällt werden, ist indessen in der Lösung neben der Kalkerde eine nicht zu geringe Menge von Thonerde (oder von einer anderen Base von der Zusammensetzung $R^2 O^3$), so erfolgt bei Gegenwart von Weinsteinsäure durch Uebersättigung mit Ammoniak keine Fällung, die Kalkerde kann dann aber aus der ammoniakalischen Lösung durch Oxalsäure als oxalsaure Kalkerde gefällt werden; die Thonerde hingegen ist schwieriger und nur durch Abdampfen der Flüssigkeit und Glühen des trocknen Rückstandes beim Zutritt der Luft zu bestimmen. Diese Methode kann daher mit Vortheil nur in einigen Fällen angewandt werden, besonders wenn es wichtig ist, nur die Menge der Kalkerde schnell zu bestimmen.

Trennung der Thonerde von der Magnesia.

Auch Magnesia pflegte man gewöhnlich von der Thonerde durch Ammoniak zu trennen, nachdem man dafür gesorgt hatte, dafs sich eine hinlängliche Menge von Chlorammonium oder von anderen ammoniakalischen Salzen in der Lösung befand. Es ist indessen bekannt, dafs auch bei Gegenwart von grofsen Mengen von ammoniakalischen

Salzen mit der Thonerde auch etwas Magnesia gefällt wird, und man war gezwungen, durch Auflösung der Thonerde in Kalihydrat die kleine Menge der Magnesia von ihr zu trennen, wodurch die Untersuchung langwierig und minder genau wurde. Man zog es daher oft vor, die Trennung der Magnesia von der Thonerde durch zweifach-kohlensaures Kali oder Natron, oder auch durch Schwefelammonium zu bewirken.

Die Trennung der Magnesia von der Thonerde durch Ammoniak gelingt indessen sehr gut, wenn man die Lösung nach Uebersättigung mit Ammoniak oder mit kohlensaurem Ammoniak (dessen Anwendung in diesem Falle indessen nicht vorzuziehen ist) bis zum gelinden Kochen erhitzt, und mit dem Erhitzen so lange fortfährt, bis kein freies Ammoniak mehr zu bemerken ist. Wenn die gehörige Menge von Chlorammonium oder von ammoniakalischen Salzen überhaupt in der Lösung vorhanden ist, so wird alle mit der Thonerde gemeinschaftlich gefällte Magnesia gelöst.

Diese Methode giebt gute Resultate. Es ist indessen zu bemerken, dafs auf diese Weise die Thonerde nicht so vollkommen von der Magnesia wie von der Kalkerde getrennt werden kann. Es bleiben äufserst geringe Spuren von Magnesia bei der Thonerde, die jedoch so aufserordentlich unbedeutend sind, dafs ich diese Methode der, die Magnesia von der Thonerde durch zweifach-kohlensaures Alkali oder durch Schwefelammonium zu trennen, den Vorzug gebe. Man erhält auch hierbei die Thonerde von gallertartiger Beschaffenheit, welche man dann auf die oben angeführte Weise behandeln mufs.

Sind Kalkerde und Magnesia gemeinschaftlich von der Thonerde zu trennen, so ist es besonders anzurathen, die Trennung nur durch Ammoniak und durch nachheriges Kochen bis zur Vertreibung des freien Ammoniaks zu bewirken. Man erspart auf diese Weise viel Zeit, und erhält Resultate, welche genauer sind als die, welche man nach dem alten Verfahren erhalten hatte.

Um kleine Mengen von Kalkerde und von Magnesia

von gröfseren Mengen von Thonerde zu scheiden, kann man in einigen Fällen folgende Methode anwenden: Man fügt zu der Lösung Weinsteinsäure und übersättigt darauf mit Ammoniak; man erhält dadurch keine Fällung. Durch Oxalsäure fällt man darauf aus der ammoniakalischen Lösung die Kalkerde als oxalsaure Kalkerde und in der abfiltrirten Flüssigkeit die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia durch phosphorsaures Natron. Die Thonerde ist aber in diesem Falle schwieriger ihrer Menge nach zu finden. Diese Methode ist daher nur dann besonders anzuwenden, wenn man Kalkerde und Magnesia bei Anwesenheit gröfserer Mengen von Thonerde allein und schnell bestimmen will.

Trennung der Strontianerde von der Kalkerde.

So leicht es jetzt ist, die Baryterde sowohl von der Strontianerde als auch von der Kalkerde mit Genauigkeit zu scheiden, namentlich wenn diese Basen in ihren schwefelsauren Verbindungen von einander zu trennen sind, so hat die Scheidung der Strontianerde von der Kalkerde besondere Schwierigkeiten. Die beste Methode der Trennung beider ist immer noch die alte, von Stromeyer angegebene, die salpetersauren Erden durch wasserfreien Alkohol von einander zu trennen. Ich habe zu dieser Scheidungsmethode nur noch das hinzuzufügen, dafs sie noch besser gelingt, wenn man sich statt des wasserfreien Alkohols einer Mengung desselben mit einem gleichen Volumen Aethers bedient, in welcher die salpetersaure Strontianerde noch schwerlöslicher ist, als im reinen Alkohol. Während von diesem ungefähr 8500 Theile einen Theil der salpetersauren Strontianerde aufzulösen im Stande sind, wird diefs erst von ungefähr 60000 Theilen des Gemenges bewirkt, während letzteres die salpetersaure Kalkerde eben so vollkommen klar löst, wie der wasserfreie Alkohol.

Eine andere Trennung der Strontianerde von der Kalkerde kann darauf begründet werden, dafs aus einer Lösung von schwefelsaurer Strontianerde dieselbe vollständig ge-

fällt werden kann, wenn sie mit einer etwas concentrirten Lösung eines schwefelsauren Alkalis vermischt wird, während die schwefelsaure Kalkerde durch eine solche Lösung weit leichter gelöst werden kann, als durch reines Wasser. Durch diese Art der Scheidung kann man beide Erden in der Lösung jedweder Säure trennen, und auch, wenn sie als schwefelsaure Salze zur Untersuchung angewandt werden sollen.

Man wählt am besten das neutrale schwefelsaure Ammoniak zur Trennung. Fügt man dasselbe in einer etwas concentrirten Lösung zu einer Lösung eines Strontianerdesalzes, so wird zuerst der allergröfste Theil derselben als schwefelsaure Strontianerde niedergeschlagen, und der kleine Theil der schwefelsauren Strontianerde, welcher aufgelöst bleibt, bildet nach und nach mit dem schwefelsauren Alkali ein Doppelsalz, welches unlöslich in der Lösung des schwefelsauren Alkalis ist und gemeinschaftlich mit der schwefelsauren Strontianerde fällt. Dieses Doppelsalz erzeugt sich sowohl, wenn das Ganze längere Zeit gekocht wird, als auch, wenn es bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit steht. Ich habe vor längerer Zeit ein ähnliches Doppelsalz von schwefelsaurer Strontianerde mit schwefelsaurem Kali dargestellt [1]), das aus gleichen Atomen der beiden einfachen Salze zusammengesetzt ist.

Um die schwefelsaure Strontianerde ganz unlöslich zu machen, nimmt man gegen einen Theil des Strontianerdesalzes 50 Theile schwefelsaures Ammoniak, welches in dem Vierfachen von Wasser gelöst worden ist. Behandelt man mit einer solchen Lösung die Lösung eines Kalkerdesalzes, so bleibt dieselbe klar, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch beim Kochen. Es bildet sich ein Doppelsalz, das in der Lösung des schwefelsauren Ammoniaks auflöslich ist. Es ist diefs ein Doppelsalz von ähnlicher Art, wie wir ein solches von schwefelsaurer Kalkerde und schwefelsaurem Kali kennen, das Arthur Phillips entdeckt, und Potasso-Gypsit genannt hat.

1) Pogg. Ann. Bd. 93, S. 605.

Bei der Trennung der Strontianerde von der Kalkerde löst man die Salze der beiden alkalischen Erden, sie mögen mit irgend einer Säure verbunden seyn, mit welcher sie auflösliche Salze bilden, in möglichst wenigem Wasser auf, und fügt dann die Lösung von schwefelsaurem Ammoniak in vier Theilen Wasser hinzu, welche ungefähr 50mal so viel festes Salz enthält, als das zu untersuchende Salzgemenge beträgt. Man kocht entweder das Ganze einige Zeit hindurch unter Erneuerung des verdampften Wassers, und unter Hinzufügung von sehr wenigem Ammoniak, (weil durchs Kochen die Lösung des schwefelsauren Ammoniaks etwas sauer wird) oder man läfst es 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Man filtrirt darauf und wäscht die schwefelsaure Strontianerde mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammoniak so lange aus, bis im Waschwasser durch oxalsaures Ammoniak keine Fällung mehr hervorgebracht wird. Das Auswaschen ist in kurzer Zeit vollendet.

Der Niederschlag wird nach Verbrennung des Filtrums vorsichtig im Platintiegel erhitzt, zuerst schwach und dann stärker, um das in ihm enthaltene schwefelsaure Ammoniak zu verjagen. Durch das Glühen wird eine höchst geringe Menge von Schwefelstrontium erzeugt; man befeuchtet daher den geglühten Niederschlag mit etwas verdünnter Schwefelsäure, erhitzt, glüht und bestimmt das Gewicht der schwefelsauren Strontianerde. Aus der getrennten Flüssigkeit und aus dem Waschwasser wird die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Man mufs aber vor der Fällung die Lösung mit ziemlich vielem Wasser verdünnt haben.

Das Resultat, das man durch diese Methode erhält, ist nur ein der Wahrheit sich näherndes und nicht so genau als das durch die verbesserte Methode von Stromeyer erhaltene. Aus den Resultaten der angeführten Versuche wird man ersehen, wie weit die gefundenen Resultate von den berechneten abweichen.

Als Hr. Oesten 1,053 Grm. salpetersaure Strontianerde und 0,504 Grm. reine kohlensaure Kalkerde (welche in sal-

petersaure Kalkerde verwandelt wurde) auf die angeführte Weise kochend mit schwefelsaurem Ammoniak behandelte, erhielt er 0,910 Grm. schwefelsaure Strontianerde, die 1,048 Grm. salpetersaurer Strontianerde entsprechen, und 0,279 Grm. Kalkerde, für die 0,497 Grm. kohlensaurer Kalkerde ein Aequivalent sind.

In einem andern Versuche wurden 0,489 Grm. salpetersaure Strontianerde, welche 0,424 Grm. schwefelsaurer Strontianerde entsprechen, und 0,505 Grm. salpetersaure Kalkerde, welche 0,172 Grm. Kalkerde enthalten, angewandt. Die Trennung geschah ebenfalls bei Kochhitze. Es wurden erhalten 0,416 Grm. schwefelsaure Strontianerde und 0,177 Grm. Kalkerde.

In einem dritten Versuche wurden 1,798 Grm. salpetersaurer Strontianerde und 0,970 Grm. kohlensaurer Kalkerde (welche in salpetersaure Kalkerde verwandelt wurde) mit der Lösung von schwefelsaurem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, und nach 36 Stunden filtrirt. Es wurden erhalten 1,532 Grm. schwefelsaure Strontianerde, für welche 1,760 Grm. salpetersaure Strontianerde ein Aequivalent sind, und 0,563 Grm. Kalkerde, die 1,006 Grm. kohlensaurer Kalkerde entsprechen.

Eine feste Verbindung von schwefelsaurer Strontianerde und von schwefelsaurer Kalkerde wird, um beide von einander zu trennen, im sehr fein gepulverten Zustande mit der concentrirten Lösung des schwefelsauren Ammoniaks übergossen, und damit unter Erneuerung des verdampften Wassers und Hinzufügung von etwas Ammoniak gekocht. Im Uebrigen wird eben so verfahren, wie so eben erörtert worden ist.

Es wurden 0,503 Grm. wasserfreie schwefelsaure Kalkerde (schwach geglühter strahliger Gyps) mit einer nicht bestimmten Menge von schwefelsaurer Strontianerde gemengt, und auf obige Weise mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammoniak behandelt. Es wurden 0,208 Grm. Kalkerde erhalten, welche 0,504 Grm. schwefelsaurer Kalkerde entsprechen.

Es wurde nach der oben beschriebenen Methode durch Hrn. Braun der strahlige Strontianit von Hamm in Westphalen untersucht. Aus 0,978 Grm. desselben (nachdem er in Chlorwasserstoffsäure gelöst worden war) wurden 1,164 Grm. schwefelsaure Strontianerde, und 0,029 Grm. Kalkerde erhalten. Nach dieser Analyse besteht daher der untersuchte Strontianit im Hundert aus:

95,6	kohlensaurer Strontianerde
5,8	kohlensaurer Kalkerde
101,4.	

Statt des schwefelsauren Ammoniaks kann man sich bei dieser Trennung auch des schwefelsauren Kali's oder Natrons bedienen. Bei Anwendung derselben hat man aber den großen Nachtheil, daß man die gefällte schwefelsaure Strontianerde von dem zugleich gefällten feuerbeständigen schwefelsauren Alkali trennen muß, was füglich nicht anders bewerkstelligt werden kann, als daß man die schwefelsaure Strontianerde durch kohlensaures Alkali in kohlensaure Strontianerde verwandelt.

Trennung des Eisenoxyds von der Kalkerde und von der Magnesia.

Bei der Trennung des Eisenoxyds von der Kalkerde und der Magnesia kann man sich derselben Methoden bedienen, wie bei der Trennung dieser Basen von der Thonerde. Bekanntlich fällt durch Ammoniak das Eisenoxyd immer mit kleinen Mengen von Magnesia verbunden nieder, selbst wenn die Lösung eine bedeutende Menge ammoniakalischer Salze enthält. Wenn man aber das Eisenoxyd durch Uebersättigung der Lösung mit Ammoniak gefällt, und das Ganze bis zur Verflüchtigung des freien Ammoniaks erhitzt hat, so ist das gefällte Eisenoxyd frei von Kalkerde und Magnesia. Wenn man auf diese Weise verfährt, so ist der Zutritt der Kohlensäure der Luft von keinem nachtheiligen Einfluß. Es ist auch hier zu bemerken, daß außerordentlich kleine Spuren von Magnesia beim Eisenoxyd bleiben können, während dasselbe von der Kalkerde voll-

kommen getrennt wird; dennoch aber ist diese Methode jeder anderen vorzuziehen. Das Eisenoxyd scheidet sich hierbei in einem Zustand ab, in welchem es sich leicht auswaschen läfst, namentlich durch heifses Wasser, und ist niemals von gallertartiger Beschaffenheit, wie die Thonerde.

Wenn geringe Mengen von Kalkerde und von Magnesia mit gröfseren Mengen von Eisenoxyd in einer Lösung enthalten sind, so können die Kalkerde ebenso wenig wie das Eisenoxyd als weinsteinsaure Salze gefällt werden, wenn man Weinsteinsäure hinzufügt und mit Ammoniak übersättigt. Ist Kalkerde allein ohne Eisenoxyd in einer Lösung, so wird, wie diefs schon früher bemerkt, nach dem Zusetzen von Weinsteinsäure und nach Uebersättigung mit Ammoniak die Kalkerde als weinsteinsaure Kalkerde gefällt, wenn auch oft bei sehr geringen Mengen von Kalkerde die Fällung erst nach einiger Zeit geschieht. Nach Hinzufügung von Weinsteinsäure und Uebersättigung mit Ammoniak kann man die Kalkerde durch Oxalsäure, und darauf die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia durch phosphorsaures Natron abscheiden, worauf man endlich noch das Eisenoxyd durch Schwefelammonium fällen kann.

Bestimmung des Mangans.

Es ist bei quantitativen Analysen oft sehr vortheilhaft, das Manganoxydul in Manganoxyd oder in noch höhere Oxyde zu verwandeln, um es von anderen Basen zu trennen. Die Verwandlung des Manganoxyduls geschieht durch Chlorgas. In der Lösung eines Manganoxydulsalzes verwandelt sich indessen nur schwer und nur zum kleinsten Theile durch Chlorgas das Oxydul in Oxyd, das sich absetzt. Man erhält um so mehr davon, je verdünnter die Lösung des Manganoxydulsalzes, und je schwächer die Säure ist, welche mit dem Oxydul verbunden, so wie auch, je höher die Temperatur der Lösung während des Durchleitens des Gases ist. Man kann aber vollständig alles Manganoxydul in Oxyd, oder auch in Superoxyd verwandeln,

und dasselbe aus der Lösung fällen, wenn man zu derselben, nachdem sie mit Chlorgas gesättigt, eine starke Base im Uebermaafs hinzufügt, welche ihren Sauerstoffgehalt dem Oxydule zuführt, während sie sich in Chlormetall verwandelt. Je stärker die hinzugefügte Base, je verdünnter die Manganoxydullösung ist, und je heifser das Chlorgas zugeführt wird, desto vollständiger und höher oxydirt sich das Manganoxydul. Daher wird gewöhnlich durch Uebersättigung mit Kalihydrat aus einer solchen Lösung schwarzes Mangansuperoxyd gefällt, während Ammoniak eine Fällung bildet, welche anfangs hellbraun ist, und nach einiger Zeit dunkler wird, aber gewöhnlich nie so dunkel, wie die, welche durch Kalihydrat hervorgebracht wird. Einfach und zweifach kohlensaures Kali und Natron erzeugen anfangs fast weifse Niederschläge, die durchs Stehen oder durchs Erhitzen braun werden. Auch hinzugefügte kohlensaure Baryterde bringt anfangs fast keine Veränderung hervor, aber nach einiger Zeit erzeugt sie einen braunen Niederschlag von Manganoxydhydrat. Durch Kalihydrat, durch Ammoniak und durch kohlensaure Baryterde wird die ganze Menge des Mangans als Oxyd oder als Superoxyd gefällt, (auch wenn das Oxydul mit einer sehr starken Säure z. B. mit Schwefelsäure verbunden ist) wenn nur die Lösung hinreichend verdünnt, und stark mit Chlorgas angeschwängert gewesen ist. Ist diefs aber nicht der Fall, so erzeugen namentlich Ammoniak und kohlensaure Baryterde Fällungen von hellerer Farbe, und in der abfiltrirten Flüssigkeit kann mehr oder weniger Mangan als Oxydul enthalten seyn. Wenn die Einwirkung des Chlorgases zu lange gedauert, so kann nach Uebersättigung mit einer Base und nach langem Stehen sich Uebermangansäure bilden. Diese erzeugt sich immer, und zwar in sehr bedeutender Menge, so dafs die ganze Menge des Mangans bis zu Uebermangansäure oxydirt werden kann, wenn die Base zu der Manganoxydullösung hinzugesetzt und dann erst das Chlorgas durch die Flüssigkeit geleitet wird. (In diesem Falle mufs man nicht vorher Ammoniak zu der Manganlösung hinzufügen,

durch welche man Chlorgas leiten will, weil dann Chlorstickstoff sich bilden kann.)

Da man jede höhere Oxydationsstufe des Mangans durchs Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure in Oxydul, und dieses wiederum durch Chlorgas in Oxyd verwandeln kann, so hat man es in seiner Gewalt, das Mangan leicht entweder als Oxydul oder als Oxyd von anderen Basen zu scheiden. Will man daher das Mangan von starken Basen trennen, so verwandelt man es in Oxyd; soll das Mangan hingegen von schwachen Basen geschieden werden, so wird zuvor das Mangan zu Oxydul reducirt, wenn es als solches nicht schon vorhanden ist.

Durch Salpetersäure kann bekanntlich das Manganoxydul in seinen Lösungen auch nicht durch Erhitzen höher oxydirt werden. Es geschieht diefs nur, wenn durch Salpetersäure (oder auch durch Schwefelsäure) Sauerstoff aus braunem Bleisuperoxyd auf Manganoxydul übertragen wird. Es bilden sich dann purpurrothe Manganoxydlösungen, worauf die bekannte Probe auf Manganoxydul von Crum beruht.

Um mit grofser Sicherheit die Menge des Sauerstoffs in den höheren Oxydationsstufen zu bestimmen, bedient man sich bekanntlich der von Bunsen angegebenen maafsanalytischen Methode. Um aber die Menge des Mangans darin unmittelbar schnell zu finden, kann man dieselben vermittelst eines Zusatzes von Schwefelpulver durch Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in Schwefelmangan verwandeln.

Trennung des Manganoxyduls von der Thonerde.

Gewöhnlich geschieht diese Trennung wenn nur kleine Mengen von Manganoxydul vorhanden sind auf die Weise, dafs man aus der Lösung die Thonerde durch Ammoniak fällt. Es schlägt sich indessen, auch wenn eine bedeutende Menge von ammoniakalischen Salzen in der Lösung enthalten ist, mit der Thonerde etwas Manganoxydul nieder,

das sich beim Zutritt der Luft höher oxydirt, und als Oxyd die Thonerde braun färbt. Man pflegt dann durch Lösung der Thonerde in Kalihydratlösung dieselbe von der kleinen Menge des gebildeten Manganoxyds zu scheiden.

Die Trennung der Thonerde vom Manganoxydul kann indessen sehr gut bewirkt werden, wenn man die Lösung, welche Thonerde und Manganoxydul enthält, mit etwas Chlorammonium versetzt, zum Kochen bringt und dann Ammoniak hinzufügt. War die Auflösung sauer und enthielt sie namentlich freie Chlorwasserstoffsäure, so ist ein Zusetzen von Chlorammonium nicht nöthig. Wenn die chlorwasserstoffsaure Lösung zum Kochen gebracht worden ist, so kann man sicher seyn, dafs alles Mangan als Oxydul in der Lösung enthalten ist, worauf es bei dieser Trennung besonders ankommt, man mufs daher das Ammoniak nicht früher zur Lösung hinzufügen, als bis dieselbe zum Kochen gebracht worden ist. Nach der Uebersättigung mit Ammoniak setzt man das Kochen so lange fort, bis kein Geruch von Ammoniak mehr zu bemerken ist. Die Thonerde ist dann gänzlich gefällt und das Mangan als Oxydul in der Lösung. Man braucht hierbei das Ganze nicht ängstlich gegen den Zutritt der Luft zu schützen, denn bei Abwesenheit des freien Ammoniaks kann das Oxydul nicht in Manganoxyd durch Berührung mit der Luft verwandelt werden. Die Thonerde zeigt indessen oft auch nach dem völligen Auswaschen einen sehr schwachen Stich ins Röthliche. Löst man sie durchs Erhitzen in Chlorwasserstoffsäure auf, und behandelt die kochende Lösung mit Ammoniak auf dieselbe Weise wie vorher, so wird dieser Stich ins Röthliche zwar noch schwächer, es ist indessen schwer, ihn ganz zu beseitigen. Dieser Mangangehalt in der Thonerde ist indessen so ganz aufserordentlich gering, dafs er nicht durch das Löthrohr entdeckt werden kann; die Thonerde erscheint nach dem Glühen von ganz weifser Farbe. Jedenfalls verdient diese Methode der Trennung allen anderen vorgezogen zu werden, namentlich der das Manganoxydul, oder *wenn* dasselbe durch Chlorgas höher oxydirt worden ist,

das Manganoxyd durch Kalihydrat von der Thonerde zu trennen.

Trennung des Manganoxyduls von der Magnesia.

Gewöhnlich geschieht diese Trennung vermittelst des Schwefelammoniums, indem man durch dasselbe Schwefelmangan fällt, und in der abfiltrirten Flüssigkeit die Magnesia abscheidet.

Diese Methode giebt nicht sehr genaue Resultate. Man muſs überhaupt die Fällung des Manganoxyduls durch Schwefelammonium zu vermeiden suchen, da das dadurch erzeugte Schwefelmangan nicht vollkommen in ammoniakalischen Salzlösungen unlöslich ist, und sich erst nach sehr langer Zeit ausscheidet.

Die beste Methode der Trennung, besonders wenn nur kleine Mengen von Magnesia vom Mangan zu trennen sind, ist folgende: Man verdünnt die Flüssigkeit mit einer hinreichenden Menge von Wasser, fügt essigsaures Natron hinzu, erhitzt sie, und leitet, während sie noch heiſs ist, einen Strom von Chlorgas durch dieselbe. Die Flüssigkeit, welche durch Bildung von Uebermangansäure purpurroth geworden ist, wird mit Ammoniak übersättigt, und so lange gekocht, bis das freie Ammoniak gänzlich verjagt ist. Es wird dadurch die Uebermangansäure gänzlich zerstört und alles Mangan als Manganoxyd gefällt, während die Magnesia aufgelöst bleibt, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit geschieden werden kann.

Ist die Menge der Magnesia bedeutend, so fügt man nach Sättigung der Lösung mit Chlorgas zugleich mit dem freien Ammoniak noch Chlorammonium hinzu.

Wenn man gemeinschaftlich Manganoxydul und Magnesia von Thonerde zu trennen hat, so darf man nicht die beiden starken Basen von der Thonerde durchs Kochen der Lösung, die Chlorammonium enthält, nach Uebersättigung mit Ammoniak und Verjagung des freien Ammoniaks trennen, wenn man darauf die Magnesia vom Mangan auf die so eben erwähnte Weise durch Sättigung mit Chlorgas

das sich beim Zutritt der Luft höher oxydirt, und als Oxyd die Thonerde braun färbt. Man pflegt dann durch Lösung der Thonerde in Kalihydratlösung dieselbe von der kleinen Menge des gebildeten Manganoxyds zu scheiden.

Die Trennung der Thonerde vom Manganoxydul kann indessen sehr gut bewirkt werden, wenn man die Lösung, welche Thonerde und Manganoxydul enthält, mit etwas Chlorammonium versetzt, zum Kochen bringt und dann Ammoniak hinzufügt. War die Auflösung sauer und enthielt sie namentlich freie Chlorwasserstoffsäure, so ist ein Zusetzen von Chlorammonium nicht nöthig. Wenn die chlorwasserstoffsaure Lösung zum Kochen gebracht worden ist, so kann man sicher seyn, dafs alles Mangan als Oxydul in der Lösung enthalten ist, worauf es bei dieser Trennung besonders ankommt, man mufs daher das Ammoniak nicht früher zur Lösung hinzufügen, als bis dieselbe zum Kochen gebracht worden ist. Nach der Uebersättigung mit Ammoniak setzt man das Kochen so lange fort, bis kein Geruch von Ammoniak mehr zu bemerken ist. Die Thonerde ist dann gänzlich gefällt und das Mangan als Oxydul in der Lösung. Man braucht hierbei das Ganze nicht ängstlich gegen den Zutritt der Luft zu schützen, denn bei Abwesenheit des freien Ammoniaks kann das Oxydul nicht in Manganoxyd durch Berührung mit der Luft verwandelt werden. Die Thonerde zeigt indessen oft auch nach dem völligen Auswaschen einen sehr schwachen Stich ins Röthliche. Löst man sie durchs Erhitzen in Chlorwasserstoffsäure auf, und behandelt die kochende Lösung mit Ammoniak auf dieselbe Weise wie vorher, so wird dieser Stich ins Röthliche zwar noch schwächer, es ist indessen schwer, ihn ganz zu beseitigen. Dieser Mangangehalt in der Thonerde ist indessen so ganz aufserordentlich gering, dafs er nicht durch das Löthrohr entdeckt werden kann; die Thonerde erscheint nach dem Glühen von ganz weifser Farbe. Jedenfalls verdient diese Methode der Trennung allen anderen vorgezogen zu werden, namentlich der das Manganoxydul, oder wenn dasselbe durch Chlorgas höher oxydirt worden ist,

anwenden: Man oxydirt die mit Wasser verdünnte Lösung durch Chlorgas, übersättigt mit Ammoniak, und trennt durchs Kochen Thonerde und Manganoxyd von Magnesia und Kalkerde. Letztere scheidet man nach bekannten Methoden von einander; Thonerde und Manganoxyd werden durchs Erhitzen in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die Thonerde vom Manganoxydul nach Uebersättigung mit Ammoniak durch Kochen getrennt. Man kann auch gleich nach Zusetzen von Chlorammonium die Thonerde vom Manganoxydul, der Magnesia und der Kalkerde durchs Erhitzen nach Uebersättigung mit Ammoniak scheiden; dann aber das Manganoxydul nicht von der Magnesia und der Kalkerde durch Chlorgas, Uebersättigung mit Ammoniak und Erhitzen trennen. Man kann auch nach Oxydation durch Chlorgas Manganoxyd und Thonerde durch kohlensaure Baryterde abscheiden, oder auch unmittelbar die Thonerde durch kohlensaure Baryterde fällen und sodann durch Oxydation vermittelst Chlorgas das Manganoxyd von der Magnesia und der Kalkerde trennen. Die zuerst erwähnte Trennung ist wohl die zweckmäfsigste.

Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul.

Sind nur kleine Mengen von Manganoxydul von gröfseren Mengen von Eisenoxyd zu trennen, so kann die Trennung auf dieselbe Weise bewirkt werden, wie die der Thonerde von kleinen Mengen von Manganoxydul; man übersättigt nämlich mit Ammoniak und kocht bis das freie Ammoniak verschwunden ist.

Ist hingegen die Menge des Manganoxyduls gegen die des Eisenoxyds bedeutend, so fällt mit dem Eisenoxyd eine nicht unbedeutende Menge von Manganoxydul, welche auch durch längeres Kochen der chlorammoniumhaltigen Flüssigkeit nicht aufgelöst werden kann. Man mufs alsdann das Eisenoxyd, das nicht völlig ausgewaschen zu werden braucht, in Chlorwasserstoffsäure lösen, von Neuem mit Ammoniak fällen und bis zur Verflüchtigung des freien Ammoniaks kochen, um es rein vom Mangan zu erhalten.

Bei dieser Trennung mufs man immer die chlorwasserstoffsaure Lösung der Basen erst zum Kochen bringen, dann mit Ammoniak übersättigen, und ohne Unterbrechung das Kochen bis zur Verflüchtigung des freien Ammoniaks fortsetzen. Nur auf diese Weise vermeidet man die Bildung von Spuren von Manganoxyd.

Sind in der Lösung aufser Eisenoxyd und Manganoxydul noch Thonerde, Kalkerde und Magnesia enthalten, so behandelt man, wenn die Menge des Manganoxyduls nicht zu bedeutend ist, die Lösung mit Chlorgas, und fällt durch Uebersättigung mit Ammoniak und durch Kochen Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd. Man löst den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auf und scheidet in der Lösung wiederum durch Uebersättigung mit Ammoniak und durch Kochen das Eisenoxyd vom Manganoxydul.

Die Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul kann indessen eben so gut nach den bekannten Methoden vermittelst Kochens nach einem Zusatze von essigsaurem Alkali oder vermittelst des bernsteinsauren Ammoniaks bewirkt werden.

Trennung des Eisenoxyds vom Zinkoxyd.

Das Zinkoxyd kann nicht auf eine ähnliche Weise wie die Magnesia von Eisenoxyd getrennt werden, nämlich durch Uebersättigung der chlorwasserstoffsauren Lösung mit Ammoniak und durchs Kochen, obgleich das Zinkoxyd für sich, und selbst in stark geglühtem Zustande sich leicht unter Ammoniak-Entwicklung beim Erhitzen in einer Chlorammoniumlösung auflöst. Man kann auf diese Weise nur die gröfste Menge des Zinkoxyds, aber nicht die ganze Menge desselben vom Eisenoxyd trennen. (Eben so wenig läfst sich das Zinkoxyd vollständig auf diese Weise von der Thonerde trennen). Die besten Methoden der Trennung des Zinkoxyds vom Eisenoxyd bleiben daher die vermittelst bernsteinsauren Alkalis, oder die durchs Kochen nach einem Zusatze von essigsaurem Alkali.

X. *Ueber Ringbildung in Flüssigkeiten*; *von E. Reusch in Tübingen.*

I.

Manche Raucher haben bekanntlich die Fertigkeit, den Tabaksrauch in Form von wohlgebildeten Ringen aus dem Munde zu entlassen. Mit aller Sicherheit erhält man aber diese Ringe mit Hülfe eines in wenigen Minuten herzustellenden Apparats aus sechs Spielkarten, welche durch rechtwinkliges Aufbiegen der schmalen Kanten zu einem Hohlwürfel zusammengesetzt sind, dessen eine Seite eine Oeffnung von 1 Centim. oder mehr enthält. Füllt man nun durch Hineinrauchen den Würfel mit Tabaksrauch, so fliegt bei jedem kurzen und schwachen Schlage auf eine der Seitenflächen ein artiges Ringlein aus der Oeffnung.

Die Betrachtung, daſs, bei jedem Schlage auf die elastische Seitenfläche, der Verkleinerung des Hohlraums sofort eine Vergröſserung nachfolgt, veranlaſste mich einen Apparat zu construiren, der auch die Vorgänge im Rauchraume zu beobachten erlaubte. Ein Glasrohr (Fig. 8, Taf. I) (das Glas einer sogenannten Congreſslaterne) 6 Cent. im Durchmesser und 12 Cent. lang, ist an einem Ende durch eine angebundene Membrane *M* von dünnem vulkanisirtem Kautschuck geschlossen und enthält am anderen Ende eine Metallfassung *FF'* mit Schraube, so daſs eine Kreisscheibe *SS'* von Carton oder Blech mit einer passenden Oeffnung *O* daselbst eingeklemmt werden kann. Wird nun der Apparat mit Rauch gefüllt und ein kurzer Druck auf die Membrane ausgeübt, so fliegt ein Rauchring von der Oeffnung weg; läſst man nachher mit dem Drucke rasch nach, so sieht man einen Luftring durch den Rauchraum gegen die Membrane gehen. Bei einem kurzen Impuls auf dieselbe, sieht man, scheinbar gleichzeitig den Rauchring durch die Luft, und den Luftring durch den Rauch nach entgegengesetzten Richtungen von der Oeffnung wegfliegen.

Mit gröfserem Behagen beobachtet man die ausgeflossenen Rauchgebilde, indem man den Apparat Fig. 8 Taf. I auf einem Glascylinder oder besser Glaskasten von 15 bis 20 Cent. Weite, die Oeffnung nach unten mit Hülfe einer durchlöcherten Scheibe aufpflanzt. Die Ringe sinken dann ruhig herab und werden durch die in freier Luft immer vorhandenen Strömungen nicht so rasch gestört. Bei einem schwachen Druck sieht man sonderbare Gestalten wie umgekehrte Pilze sammt Stiel austreten; bei stärkerem Druck erscheinen Ringe in verticaler Richtung verlängert; bei raschem Druck Ringe von kreisförmigem Querschnitt, deren Durchmesser beim Fortschreiten wächst und welche überdiefs häufig in eigenthümlicher, bald näher zu besprechenden Weise wirbeln und rotiren. Einen artigen Anblick gewährt es hierbei, wenn man einem ersten Ringe rasch einen zweiten nachschickt, der dann häufig den ersten durchsetzt und dessen Rauchmasse als conoidischen Wirbel nach sich zieht.

Zum Behuf einer Erklärung dieser nicht einfachen Erscheinungen denke ich mir, dafs durch einen kurzem Impuls zunächst eine Rauchscheibe ohngefähr vom Querschnitt der Ausflufsöffnung ausgestofsen wird. Schon während ihres Durchgangs durch die Oeffnung setzen sich die aufserhalb und rings herum liegenden Lufttheilchen gegen die Rauchscheibe in Bewegung, sofern der Seitendruck der bewegten Luft kleiner ist als der der ruhenden. Ist aber die Scheibe ganz ausgetreten, so stürzen sich die Lufttheilchen von allen Seiten in den von ihr leergelassenen Raum und stauen sich, da sie zugleich der Vorwärtsbewegung derselben folgen, zu einem spitzigen Luftconoide $K+K'$ (Fig. 9 Taf. I) zusammen, welches die Rauchscheibe von hinten durchbricht.

Dieser Act der Durchbrechung ist aber bei vollständiger Ringbildung von zwei weiteren Wirkungen begleitet. Einmal erhalten nämlich die Rauchtheilchen, deren Bewegungsrichtung zunächst parallel der Axe Ox der Oeffnung ist, durch das plötzliche Eindringen des Luftconoids einen seitlichen auf Expansion des Rings hinzielenden Druck, vermöge dessen sie bei der weiteren Bewegung von der Axe

nach den Richtungen C und C' divergiren. Der Durchmesser der Ringe wird daher während des Fortschreitens wachsen.

Aufserdem wird im Allgemeinen der Rauchring in eine von Innen nach Aufsen gehende Rotation versetzt, wie sie für die in der Papierebene liegenden Meridiane durch die gekrümmten Pfeile D und D' vorgestellt ist. Das eindringende Luftconoid bestreicht nämlich die innere Seite des Rings und bewirkt dadurch ein Wirbeln desselben um die kreisförmige Mittellinie.

Alle diese Erscheinungen beobachtet man in schönster Ausbildung an den zierlichen Ringen, welche beim Verbrennen von Phosphorwasserstoffgas entstehen und bei deren Bildung *mutatis mutandis* offenbar dieselben Umstände statt haben wie bei den Tabaksringen. Die Ringe von Phosphorsäurehydrat sind viel voluminöser, erreichen oft einen Durchmesser von einem Fufs und zeigen die Rotation in dem angegebenen Sinne sehr deutlich, besonders wenn, was häufig vorkommt, Massentheilchen in einigem Abstand vom Ringe mitwirbeln, welche dann den Ring zierlich zu umflechten scheinen.

Auch die Wirkung von Ansätzen habe ich etwas studirt; sind sie kurz, so geht die Ringbildung noch gut von statten, beträgt aber ihre Länge das Fünffache des Durchmessers der Oeffnung, so verschwinden die äufseren und inneren Ringe.

Der Kartenwürfel, an welchem die Karte mit der Oeffnung leicht durch eine andere ersetzt werden kann, dient noch um eine weitere Eigenthümlichkeit der Rauchringe zu zeigen. Die Ringe sind nämlich rund, selbst wenn die Oeffnung ein Dreieck oder Viereck oder gar eine nicht zu lange rechtwinklige Spalte ist.

Von den nicht runden Oeffnungen habe ich die rechtwinkligen etwas näher untersucht. Die Spalten waren in Cartonscheiben geschnitten, welche am Apparat Fig. 8 Taf. I befestigt wurden; ihre constante Breite betrug 5 Millim., während die Längen der Reihe nach das 2-, 3- bis 7fache

der Breite waren. Bezeichnet man die Spalten nach den letztgenannten Zahlen, so lassen sich die Erscheinungen ohngefähr so charakterisiren: Spalte 2 giebt allezeit einen runden Ring; bei 3 sieht man häufig Formen, die man doppelt gekrümmte Lemniscaten nennen könnte und welche während des Fortschreitens in eigenthümlichen Pulsationen begriffen sind. Dieselbe Erscheinung kann sich bei den längeren Spalten wiederholen. Aufserdem sieht man aber sehr häufig bei den Spalten 4 und 5 zwei Ringe und bei 6 und 7 gar drei Ringe, deren Mittelpunkt in einer zur Länge der Spalten senkrechten Ebene fortlaufen. Im Falle der drei Ringe ist der mittlere vertical absteigende manchmal verkümmert. Ich bemerke, dafs die Hervorbringung der mehrfachen Ringe einige Uebung erfordert, sowie dafs die Membrane nie zu stark gespannt seyn darf.

Bei der kreisrunden Oeffnung ist das allseitige Zuströmen der Lufttheilchen vollkommen symmetrisch gegen die Axe; das oben besprochene Luftconoid besteht aus einem System von Luftfäden, welche bei gleicher Orientirung gegen die Axe an homologen Punkten auch gleiche Geschwindigkeit haben; daher hat es eine, wenn auch nur momentane Stabilität. Kommen aber, wie diefs bei allen nicht kreisrunden Oeffnungen der Fall ist, die Lufttheilchen theils nicht mehr genau gegen die Axe, theils mit verschiedenen Geschwindigkeiten herbei, so scheint sich bei Oeffnungen, die vom Kreise oder einem regulären Polygone nicht gar zu sehr abweichen, durch einen Act rascher Compensation zwischen Richtung und Geschwindigkeit der zuströmenden Luftfäden ein stabiles Conoid herzustellen. Bei langen Spalten scheint sich das Conoid zu spalten, so dafs seine Begränzungsfläche im Moment der höchsten Ausbildung zwei oder drei Hörner darbietet, oder es zerfallen, wenn man lieber will, jene lemniscatenartigen Gebilde durch secundäre Wirkungen in mehrere Ringe.

Man wird mir, denke ich, nicht zum Vorwurf machen, dafs ich diese complexen Erscheinungen nicht besser zu erklären vermag. Noch haben wir keine Theorie der so

mannichfaltigen Erscheinungen, die sich beim *permanenten* Ausflufs tropfbarer Flüssigkeiten darbieten; Gase sind in dieser Beziehung nur wenig studirt worden. Wie viel gröfser müssen die Schwierigkeiten werden, wenn es sich um den *stofsweisen* Ausflufs und die dadurch bedingten Ströme und Wirbel handelt!

II.

Die Beobachtungen an den Rauchringen legten mir die Frage nahe, ob nicht auch in tropfbaren Flüssigkeiten die Ringbildung beim plötzlichen Durchflufs nachgewiesen werden könne. Es ist mir das gelungen mit Hülfe eines einfachen Apparats, den ich zuerst beschreiben will. Fig. 10 Taf. I stellt einen Querschnitt desselben dar: der Fufs wird gebildet durch eine metallene Trommel TT' von 6 Cent. Höhe und 9 Cent. Durchmesser. Die obere ringförmige Oeffnung RR' der Trommel ist durch eine dünne hartgehämmerte nach unten etwas ausgebauchte Messingplatte P, welche von unten an den Ring gelöthet ist, geschlossen. Zu der Platte gelangt man durch ein im Cylindermantel der Trommel angebrachtes Loch L; durch einen Druck auf dieselbe bewirkt man, dafs sie eine kurze knackende Bewegung nach oben und wieder zurück annimmt, und je nachdem man die Platte mehr in der Mitte oder am Rande angreift, hat man die Gröfse und Raschheit ihrer Excursionen ziemlich in seiner Gewalt. Auf dem Ring RR' der Trommel steht ein Glascylinder AA' von 6 Cent. Durchmesser und 10 Cent. Höhe, auf ihm liegt eine Metallscheibe BB' mit einer centralen Oeffnung von 8 Millim. Weite. Ueber dieses endlich erhebt sich ein zweiter gleicher Glascylinder CC', und das Ganze wird durch einen oberen Metallring rr' und durch drei bis vier Zugstangen z, welche oben mit Schrauben versehen und unten an der Trommel befestigt sind, zusammengehalten. Die Glascylinder sind an ihren Rändern natürlich eben geschliffen, so dafs ein wenig Luftpumpenfett ausreicht, den Apparat wasserdicht zu halten.

Füllt man nun den unteren Cylinder mit gefärbtem, den oberen mit reinem Wasser, so sieht man bei jedem Knack ein gefärbtes Ringlein durch das helle Wasser fliegen. Ist die untere Flüssigkeit nicht zu intensiv gefärbt, so kann man auch bei jedem Rückgang der Platte einen hellen Ring durch das gefärbte Wasser herabsteigen sehen. Wird gepulverter Bernstein in den oberen Cylinder gebracht, so lassen sich die Wirbel einigermafsen verfolgen; namentlich zucken bei jedem Knack die auf der Zwischenplatte *B B'* liegenden Bernsteinstückchen gegen die Axe der Oeffnung hin, werden auch wohl in den Wirbel mit hineingerissen.

Sehr schöne aber nur kurz dauernde Ringe erhält man, wenn sich unten Wasser, oben Oel befindet. Die Wasserringe im Oel erblickt man besonders schön, wenn man oben hineinsieht. Aber auch die Oelringe im Wasser werden oft beobachtet. Freilich verschwinden diese Ringe rasch, indem sie bei zu raschem Impuls in mehrere Kugeln zerfliegen, oder bei schwächeren schnell die Kugelform annehmen, wobei sie gewöhnlich eine Portion des Mediums, in dem sie sich gebildet haben, einschliefsen. Bei ganz langsamen Impulsen erheben sich pilzartige Gebilde, welche aber fast immer den Charakter der nicht zu voller Wirkung gekommenen Ringbildung an sich tragen. Entschleimtes Provenceröl dürfte besser seyn, als das angeblich gereinigte Lampenöl, mit dem ich operirt habe; zähes kaltes Oel liefert meist nur formlose Gebilde.

Entfernt man das Oel aus dem oberen Cylinder und ersetzt es durch Wasser, so bleibt unter der Zwischenplatte vom vorhergehenden Versuch immer eine dünne Oelschicht zurück. Knackt man nun, so sieht man sehr häufig, besonders bei der abwärts gehenden Bewegung zierliche Perlringe, aus rotirenden Oeltröpfchen bestehend, gegen den Boden hinabwirbeln.

Ich habe auch Versuche angestellt mit Oel und Alkohol, Wasser und Aether. Bei der ersten Combination erhielt ich wohl Oelringe im Alkohol, aber nicht gut umgekehrt; noch weniger günstig zeigte sich das zweite Paar.

Vielleicht sind Andere glücklicher in der Wahl zweier Flüssigkeiten; ein mäfsiger Unterschied in den specifischen Gewichten und Unlöslichkeit der einen in der andern scheinen mir jedenfalls für die Ringbildung günstig.

Ueber die Entstehung der Ringe in tropfbaren Flüssigkeiten noch Weiteres zu sagen, scheint mir nach den bei den Rauchringen gegebenen Erläuterungen überflüssig; alle Umstände sind der Hauptsache nach hier dieselben wie dort. Aus demselben Grunde habe ich auch keine besonderen Versuche mit verschieden geformten Oeffnungen angestellt in der Ueberzeugung, dafs nichts wesentlich Neues über Ringbildung auf diesem Wege zu erfahren sey. Dagegen ist mir ein anderweitiges Experiment gelungen, das mir von gröfserer Wichtigkeit zu seyn scheint und zu dessen Anstellung ich durch die im Verlauf meiner Versuche erlangte Einsicht in die morphologische Bedeutung der Ringbildung geleitet worden bin. Die Zwischenplatte *B B'* wurde da durch eine andere ersetzt, bestehend aus zwei mit runden centralen Oeffnungen von 1 Cent. Weite versehenen Metallplatten, zwischen welche eine Kautschukplatte von gleicher Gröfse geklemmt war. Der in den Oeffnungen der Metallplatten freiliegende Theil der Membrane war durch einen Kreuzschnitt in vier Quadranten getheilt. Der untere Cylinder wurde nun mit Oel, das durch Alkanna roth gefärbt war, gefüllt, der obere mit ungefärbtem Oel. Bei dieser Anordnung, wo also die Ausflufsöffnung im Momente des Knackens sich erst bildet, habe ich mehrfach hintereinander die schönsten rothen Ringe im ungefärbten Oele gesehen. Die im Moment des Durchflusses aufgestülpten Kautschuklappen scheinen die Herbeibewegung der benachbarten Flüssigkeit zu dirigiren und für die Bildung des perforirenden Conoids ganz besonders günstig zu seyn. Leider hält sich die Membrane nicht sehr lange in brauchbarem Stand, indem sie sich bald in der einen oder anderen Richtung umstülpt.

Ich glaube, wir dürfen aus diesem Experimente schliefsen, dafs die Ringbildung auch stattgefunden hätte, wenn

die vorher ganze Membrane durch den Knack erst geplatzt wäre; auch können wir nach Früherem vermuthen, dafs die Form des Risses ohne grofsen Einflufs auf die Ringbildung ist, sowie dafs aus demselben Risse unter Umständen gleichzeitig mehrere Ringe hervorquellen können. Natürlich bleibt nicht ausgeschlossen, dafs vielfach die Ringe nicht zu vollständiger Ausbildung gelangen, oder ganz formlose Massen ausgestofsen werden.

Hr. Prof. Magnus, dem ich die vorliegende Abhandlung im Manuscripte mitgetheilt hatte, machte mich aufmerksam auf eine mir leider nicht bekannt gewordene Abhandlung von W. B. Rogers über denselben Gegenstand (*Amer. Journal of sciences and arts. Vol.* 26, *Spet.* 1858). Rogers hat in mancher Beziehung die Ringe schärfer studirt als ich und insbesondere die aus platzenden Blasen aufsteigenden Ringe einer sorgfältigen Analyse unterworfen. Beide Arbeiten dürften sich gegenseitig ergänzen. Der Theorie der Ringbildung selbst anlangend, so mufs ich es den Physikern überlassen zu entscheiden, ob die von Rogers entwickelte oder die meinige das Ganze der Erscheinungen besser erkläre.

XI. *Verallgemeinerung des Begriffes Pendel; von Prof. Dr. H. Emsmann zu Stettin.*

Gewöhnlich versteht man unter einem *Pendel* einen Körper, der an einer horizontalen über seinem Schwerpunkte befindlichen Axe befestigt ist und aus seiner Ruhelage gebracht und dann sich selbst überlassen, um diese Axe in schwingende Bewegung geräth. Es scheint nun, als ob man unter den Bestimmungstücken des Begriffs *Pendel* die unveränderliche Stelle der Axe und die Aufhängung über dem Schwerpunkte als etwas Wesentliches aufgefafst habe;

gleichwohl ist diefs nur eine Nebensache und nur das Charakteristische eines speciellen Falles, nämlich des gewöhnlich sogenannten Pendels, welches besser das *gemeine Pendel* zu nennen seyn dürfte. Es bedarf wohl nur der Angabe eines allgemeineren Falles, um das Begründete der an der bisherigen Auffassung von mir gemachten Ausstellung zu zugeben.

Die Bewegung eines *Schaukelpferdes* oder einer *Wiege* ist jedenfalls eine pendelnde; trotzdem liegt hier der Stützpunkt nicht über, sondern unter dem Schwerpunkte und aufserdem ist die Stelle dieses Stützpunktes eine veränderliche. Denken wir uns die Gängel eines Schaukelpferdes, wie es gewöhnlich der Fall ist, kreisförmig und die Unterlage, auf welcher dasselbe seine pendelnde Bewegung vollzieht, als horizontale Ebene, so kommt es nur darauf an, dafs der Schwerpunkt tiefer liege, als der Mittelpunkt des Kreises, von welchem die Gängel Bogen sind. Würde der Schwerpunkt in dem Mittelpunkte liegen, so hätten wir den Fall einer Kugel, z. B. einer Billardkugel, die auf horizontaler Unterlage an jeder Stelle in Ruhe bleibt. Läge der Schwerpunkt über dem Mittelpunkte, so würde der Körper die stabile Lage zu gewinnen suchen, umschlagen und die Stellung einnehmen, bei welcher der Schwerpunkt tiefer als der Mittelpunkt des Kreises liegt.

Da es gar nicht nothwendig ist, dafs die Gängel Kreisbogen sind, eben so wenig, dafs die Unterlage eine Ebene ist, denn es bewegt z. B. auch ein gerader Balken auf einer walzenförmigen Unterlage pendelnd, so ergiebt sich hieraus eine Verallgemeinerung des Begriffes Pendel, namentlich in Bezug auf die beiden oben bemerkten Punkte: *unveränderliche Lage des Stützpunktes und Lage des Stützpunktes unter dem Schwerpunkte.* Das Charakteristische des Pendels ist die Beweglichkeit und das Bestreben, die stabile Ruhelage zu gewinnen, mit der Möglichkeit in Folge des Beharrungsvermögens diese Ruhelage bei eingetretener Bewegung zu überschreiten. Fafst man das Pendel aus diesem allgemeinen Gesichtspunkte auf, so ergiebt sich eine Reihe

der verschiedenartigsten Untersuchungen, welche in dem Artikel »*Pendel*« der physikalischen Wörterbücher einen Platz finden müfste, wo man dieselben bisjetzt aber vergeblich sucht; auch dürfte es nicht unzweckmäfsig seyn, in den physikalischen Compendien diese allgemeinere Auffassung zur Geltung zu bringen.

Da es mir zunächst nur darauf ankommt, die gewöhnliche Auffassung des Begriffs Pendel als nicht allgemein genug hervorzuheben, so sehe ich für jetzt von der ganz allgemeinen Aufgabe, wo sowohl die Unterlage als die Gängel, um bei der beim Schaukelpferde gebräuchlichen Benennung zu bleiben, nach einer Curve gekrümmt sind, ab, und erlaube mir nur einen Fall kurz zu behandeln, durch welchen sich das gemeine Pendel als nur speciellen Fall eines allgemeineren deutlich herausstellt und also die Nothwendigkeit der Verallgemeinerung des Begriffs Pendel noch entschiedener hervortritt.

Auf der Geraden EAF (siehe Fig. 14 Taf. II) rolle ein Kreis mit dem Radius $MA = r$. Der Berührungspunkt des Kreises und der Geraden sey A, wenn der Mittelpunkt sich in M befindet. In der Richtung MAC denken wir uns eine schwerlose Linie, und auf derselben irgendwo einen schweren Punkt, z. B. C oder A oder K. Ist der Mittelpunkt des rollenden Kreises nach m und der Berührungspunkt nach α gekommen, so liegt die Linie MAC in der Lage mac und es befindet sich C in c, A in a und K in k. Den Winkel $\alpha m a$ bezeichnen wir mit φ; der Anfangspunkt eines rechtwinkligen Coordinatensystems liege auf $MKAC$, und zwar respective in dem Punkte C, A oder K, dessen Bewegung verfolgt werden soll, z. B. in C; die $+x$ werden gerechnet von dem respectiven Punkte in der Richtung von C nach M hin, die $+y$ entgegengesetzt der Richtung, nach welcher der Kreis rollt, also in der Richtung von A nach F hin; der Abstand des respectiven schweren Punkes von M, also MC oder MA oder MK sey $= l$.

Für den schweren Punkt C ist, wenn er nach c gekommen ist,

$op = y = l\sin\varphi - r\varphi$ und $Cp = x = l - l\cos\varphi$.

Ist $l = r$, so giebt diefs die gewöhnliche Cycloide; ist $l > r$, so erhält man die verkürzte oder verschlungene Cycloide; ist $l < r$, so bewegt sich der schwere Punkt in einer gedehnten oder geschweiften Cycloide.

Allgemein ist

$$dy = l\cos\varphi\, d\varphi - r\, d\varphi = (l\cos\varphi - r)\, d\varphi \text{ und}$$
$$dx = l\sin\varphi\, d\varphi.$$

Da nun

$$\cos\varphi = \frac{l-x}{l}, \text{ so ist } \sin^2\varphi = \frac{2lx - x^2}{l^2}, \text{ folglich}$$

$$dy = (l - x - r)\, d\varphi \text{ und } dx = \sqrt{2lx - x^2}\, d\varphi,$$

$$\text{also } ds = dx\sqrt{1 + \frac{dy^2}{dx^2}} = dx\sqrt{\frac{(l-r)^2 + 2rx}{2lx - x^2}}.$$

Fällt nun c nach c' hin, so ist die in c' erlangte Geschwindigkeit, wenn g der Fallraum in der Sekunde beim freien Falle ist,

$$v = \sqrt{2g(Cp - Cp'.)}$$

Fängt die Bewegung in c an, und nennen wir $Cp = e$, so ist $Cp' = x$, also

$$v = \sqrt{2g(e - x)}.$$

Da nun $v = \frac{ds}{dt}$ ist, so wird $t = \int\frac{ds}{v} = \int\frac{-ds}{\sqrt{2g(e-x)}}$, wo das Zeichen — genommen werden mufs, weil x abnimmt, wenn t wächst. Setzt man für ds den Werth ein, so ist

$$t = \int\frac{-dx}{\sqrt{2g(e-x)}}\sqrt{\frac{(l-r)^2 + 2rx}{2lx - x^2}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2g}}\int\frac{-dx}{\sqrt{ex - x^2}}\sqrt{\frac{(l-r)^2 + 2rx}{2l - x}}$$

$$= \frac{1}{2}\,\frac{1}{\sqrt{gl}}\int\frac{-dx}{\sqrt{ex - x^2}}\,\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{x}{2l}}}\sqrt{(l-r)^2 + 2rx}.$$

Diefs wäre somit die allgemeine Zeitgleichung für einen unter den angenommenen Umständen schwingenden schweren Punkt, in welcher, um die halbe Schwingungszeit eines ganzen Bogens zu erhalten, das Integral von $x = e$ bis $x = 0$

zu nehmen ist, überdiefs aber alle Integrale für $x = e$ zu Null werden müssen.

Ohne hier auf die weitere allgemeine Entwickelung einzugehen, beschränken wir uns auf den Nachweis, dafs in diesem allgemeinen Falle das gemeine mathematische Pendel enthalten ist.

Es sey $r = 0$, so wird der rollende Kreis zur sich drehenden Axe, und

$$t = \tfrac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{gl}}\int\frac{-dx}{\sqrt{ex-x^2}}\left(1-\frac{x}{2l}\right)^{-\frac{1}{2}}.$$

Diefs ist die bekannte Zeitgleichung des gemeinen mathematischen Pendels, aus welcher die halbe Schwingungszeit

$$t = \frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{l}{g}}\left[1+\frac{1}{2^2}\frac{e}{2l}+\frac{1^2.3^2}{2^2.4^2}\left(\frac{e}{2l}\right)^2+\frac{1^2.3^2.5^2}{2^2.4^2.6^2}\left(\frac{e}{2l}\right)^3+\ldots\right]$$

sich ergiebt. Also ist das gemeine Pendel in der That nur ein specieller Fall einer allgemeinen Aufgabe.

Nicht ohne Interesse ist noch ein zweiter specieller Fall, nämlich $l = r$, oder die Schwingung in der gewöhnlichen Cycloide. Das grofse Interesse, welches für die Cycloide rege gewesen ist, knüpft sich bekanntlich daran, dafs diese Curve tautochron und brachystochron ist; es bezieht sich diefs indessen auf die umgekehrt gestellte Cycloide, während im vorliegenden es sich um die Cycloide in ihrer aufrechten Stellung handelt.

Ist $l = r$, so erhalten wir aus der allgemeinen Zeitgleichung:

$$t = \tfrac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{gr}}\int\frac{-dx}{\sqrt{ex-x^2}}\,\frac{1}{\sqrt{1-\frac{x}{2r}}}\sqrt{2rx}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2g}}\int\frac{-dx}{\sqrt{e-x}}\left(1-\frac{x}{2r}\right)^{-\frac{1}{2}}.$$

Führt man hier die Integration unter den angegebenen Bedingungen aus, so erhält man für die halbe Schwingungszeit des ganzen Bogens:

$$t = \sqrt{\frac{2e}{g}}\left[1+\tfrac{1}{3}\frac{e}{2r}+\tfrac{1}{5}\left(\frac{e}{2r}\right)^2+\tfrac{1}{7}\left(\frac{e}{2r}\right)^3+\ldots\right]$$

und für $e = 2r$, d. h. für den Fall der höchsten Punkte bis zum tiefsten,

$$f = \sqrt{\frac{4r}{g}} \left(1 + \tfrac{1}{3} + \tfrac{1}{5} + \tfrac{1}{7} + \ldots\right)$$

$$= \sqrt{\frac{4r}{g}} \left[2\left(1 + \tfrac{1}{5} + \tfrac{1}{9} + \tfrac{1}{13} + \ldots\right) - \tfrac{1}{4}\pi\right]$$

Schliefslich noch der Vorschlag: die *Wiegen* nicht in Zapfen hängen, oder auf Gängeln unten an den Füfsen des Bettgestelles schaukeln zu lassen, sondern die Gängel nach Art der Räder an Eisenbahnwagen mit einem vorspringenden Rande oder noch besser mit einer Rinne, also mit zwei vorspringenden Rändern zu versehen und am Bettgestelle beim Kopf- und beim Fufsende oben anzubringen. Zu solcher Wiege würde dann noch ein Gestell gehören mit geraden Leisten, auf welchem die Gängel wie auf Schienen ruheten und ihre Bewegung vollzögen. Die Stabilität einer so eingerichteten Wiege würde gegen die gewöhnliche Gängelwiege eine viel bedeutendere seyn, und scheint eine solche somit jedenfalls den Vorzug zu verdienen.

XII. *Ueber den Braunstein von Olpe; von Dr. K. List,*

Lehrer d. Physik u. Chemie an d. Provinzial Gewerbschule zu Hagen.

Auf der Grube Löh bei Rothemühl an der Bigge, zwei Stunden südlich von Olpe, wird seit 1829 Brauneisenstein gefördert, der dort einen mächtigen Gang in der Grauwacke bildet. Das Streichen geht fast genau von Norden nach Süden bei einem schwachen fast unmerklichen Fallen. Ueber den Thaleinschnitt hinaus, an dessen südlichem Abhang das Mundloch der Grube Löh gelegen ist, setzt der Gang mit demselben Streichen fort und wird hier durch die Grube

Fahlberg bebaut, welche von einer englischen Gesellschaft mit grofsartigen Förderungsanstalten versehen ist. Der südliche Theil des Ganges wird durch einen Spatheisenstein und Bleiglanz führenden Gang durchsetzt, welchen der 150 Lachter lange Stollen der Grube Löh noch nicht erreicht hat, der aber durch alten, schon seit langer Zeit verlassenen Bergbau aufgeschlossen ist. Je mehr der Hauptgang sich diesem durchsetzenden Gange nähert, um so mehr findet man dem Brauneisenstein Psilomelan eingemengt, so dafs dieser gegenwärtig vor Ort an vielen Stellen in solchem Maafse vorwaltet, dafs der Betrieb der Grube hauptsächlich auf die Gewinnung von Braunstein gerichtet ist. Die Braunsteinstücke werden vom Brauneisenstein ausgelesen, gepocht und gewaschen, um sie von thonigen Theilen zu befreien, und darauf in verschiedenen Sorten nach dem Grade der Reinheit dem Handel übergeben.

Obgleich die äufsern Eigenschaften sowohl als auch mehrere zur Ermittelung des technischen Werthes ausgeführte Bestimmungen keinen Zweifel liefsen, dafs der fragliche Braunstein Psilomelan sey, so habe ich doch eine genaue Untersuchung desselben vorgenommen, weil ja die bisherigen Analysen von Psilomelanen verschiedener Fundorte so abweichende Resultate gegeben haben, dafs es nicht gestattet ist, aus ihnen auf die Zusammensetzung dieses Minerals von einem neuen Fundorte zu schliefsen.

Das Mineral findet sich theils in stalactischen traubigen Massen von blauschwarzer Farbe, deren Zwischenräume von einem fleischfarbenen Thon ausgefüllt sind, theils dicht, mit unvollkommen muschligem Bruch, metallisch schimmernd und von eisengrauer Farbe. Die Härte der dichten Varietät ist sehr bedeutend, indem sie Feldspath deutlich ritzt, ja sogar in die Fläche ∞P des Bergkrystalls einschneidet, während sie die Pyramidenflächen desselben nicht angreift. Das specifische Gewicht fand ich $= 4,699$; die Bestimmung geschah mit aller Sorgfalt mit Hülfe der bekannten den besten Oertling'schen Waagen beigegebenen Einrichtung. Die dichten Massen sind von dünnen krystallinischen strah-

ligen Lagen durchzogen, von denen es nicht möglich war, hinreichend reines Material zu sammeln, um entscheiden zu können, ob sie, wie es den Anschein hat, aus Pyrolusit bestehen. Zur Analyse wurden von einer dichten Stufe mit gröfster Vorsicht vollkommen homogene Stücke ausgesucht und besonders darauf geachtet, die krystallinischen Theile völlig fern zu halten. Das Pulver (1,794 Grm.) wurde in Salzsäure gelöst, wobei ein geringer weifser, aus Quarz bestehender, Rückstand blieb; die wenig gefärbte Lösung wurde mit dem Ungelösten zur Trockne verdampft, um etwa aufgelöste Kieselsäure unlöslich zu machen, der Rückstand unter Zusatz von Salzsäure wieder gelöst, vom Ungelösten (0,045 Grm. $=$ 2,51 Proc.) abfiltrirt und die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Der braunschwarze Niederschlag wurde rasch filtrirt und ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Kali erhitzt, wodurch 0,023 Grm. CuO $=$ 1,28 Proc. erhalten wurden. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoff-Niederschlag wurde durch Schwefelammonium gefällt, der sorgfältig ausgewaschene, etwas grau gefärbte Niederschlag mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei ein geringer schwarzer Rückstand blieb, welcher durch Salpetersäure gelöst, nach dem Erhitzen mit überschüssigem Kali einen geringen mifsfarbenen Niederschlag lieferte, der nach dem Trocknen und Glühen 0,0055 Grm. $=$ 0,31 Proc. CoO gab. Die Lösung des Schwefelammonium-Niederschlages in Salzsäure wurde kochend mit kohlensaurem Natron gefällt; der Niederschlag lieferte, nachdem er so lange bei Luftzutritt geglüht war, bis das Gewicht constant blieb, 1,528 $Mn^3 O^4$ $=$ 85,17 Proc. Von der Abwesenheit des Eisens hatte ich mich vorher überzeugt. Das Filtrat vom Schwefelammonium-Niederschlage wurde mit Salzsäure angesäuert, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und erhitzt, der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt und das Filter verbrannt; etwa vorhandener Baryt hätte hierbei als BaO, SO^3 zurückbleiben müssen, da aber das Gewicht des Verbrennungs-Rückstandes das Gewicht der Filterasche nicht übertraf, so war die Abwesen-

heit des Baryts dargethan. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak neutralisirt und durch oxalsaures Ammoniak eine geringe Menge oxalsaurer Kalk gefällt, welcher nach dem Glühen und der üblichen Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak 0,012 CaO, CO^2 $= 0,37$ Proc. CaO lieferte. Zur Bestimmung der Alkalien und der etwa vorhandenen Bittererde habe ich die indirecte Methode angewandt, welche ich in den Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 81, S. 117 beschrieben habe. Das Filtrat vom Kalkerdeniederschlag wurde zur Trockne verdampft, die trockne Salzmasse im Platintiegel zur Verjagung der Ammoniaksalze geglüht, der Rückstand durch Schwefelsäure zersetzt und durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak in neutrales Salz verwandelt. Dieses wog 0,045 Grm.; seine Lösung im Wasser wurde mit Chlorbaryum gefällt und 0,060 BaO, SO^3 erhalten. Im Filtrat wurde, nachdem der überflüssige Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt war, nur eine unwägbare Spur von Bittererde entdeckt. 0,060 BaO, SO^3 entsprechen 0,0206 SO^3, die gefundenen 0,045 Grm. enthalten also neben diesen noch 0,0244 Grm. Base. Da nun die 0,0206 Grm. SO^3 mit Kali zu KO, SO^3 vereinigt 0,0447, also fast genau die gefundene Menge (0,045) liefern müssen, so ist es unzweifelhaft, dafs in der gefundenen Salzmenge nur Kali vorhanden ist.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden 1,379 Grm. bei 110° getrocknetes Pulver in einer Kugelröhre geglüht, während ein Aspirator die entweichenden Dämpfe in ein Chlorcalciumrohr führte, dessen Gewicht hierbei um 0,0555 Grm. zunahm, entsprechend 4,02 Proc. HO. Die Kugelröhre mit dem Pulver hatte während des Glühens 0,136 Grm. verloren; zieht man hiervon die 0,0555 HO ab, so ergiebt sich, dafs beim Glühen 0,0805 Grm. O entwichen sind. Eine Probe des in der Kugelröhre geglühten Pulvers zeigte beim heftigsten Glühen im Platintiegel keine Gewichtsveränderung.

Hiernach ergiebt sich folgende Zusammensetzung des Minerals:

Mangan	61,37	als Mn^3O^4 bestimmt	
Sauerstoff	23,80		
Sauerstoff	4,49	durch Glühen ausgetrieben	
Kupferoxyd	1,28	. . . . mit 0,26 Sauerstoff	0,66 Sauerstoff.
Kobaltoxyd	0,31	. . . . » 0,06 »	
Kalkerde	0,37	. . . . » 0,11 »	
Kali	1,36	. . . . » 0,23 »	
Wasser	4,02	. . . . » 3,55 »	
Unlösliches	2,51		
	99,51.		

Das untersuchte Mineral würde also zu den Kali-Psilomelanen gehören. Seine Zusammensetzung unterscheidet sich aber von der anderer Psilomelane wesentlich durch den geringen Gehalt an sogenannten freiem oder überschüssigem Sauerstoff. Zur leichtern Uebersicht habe ich in Folgendem die früheren Analysen von Psilomelanen verschiedener Fundorte, wie sie in **Rammelsberg's** Handwörterbuch gesammelt sind, mit der meinigen zusammengestellt.

		SiO^3	HO	KO	NaO	MgO	CaO	BaO	Al^2O^3	Fe^2O^3	CoO	CuO	Mn^3O^4	MnO	Ueberschüssiger O
1.	von Schneeberg, dichter, nach Turner	0,27	6,22	. .	. .	. .	. .	16,36	. .	. .	. .	. .	69,79	. .	7,36
2.	von Romanèche nach Turner	0,95	4,13	. .	. .	. .	. .	16,69	. .	. .	. .	. .	70,97	. .	7,26
3.	ebendaher, nach Berthier *a.* dichter	2,0 [1]	4,0	. .	. .	. .	. .	16,5	. .	. .	. .	. .	70,3	. .	7,2
4.	*b.* erdiger	5,6 [1]	4,6	. .	. .	. .	. .	12,8	. .	. .	. .	. .	70,3	. .	6,7
5.	von Baireuth nach Fuchs	Spur	4,2	4,5	. .	. .	. .	. .	. .	. .	Spur	. .	81,8	. .	9,5
6.	von Horhausen, traubig, nach Rammelsberg	0,54	3,39	3,04		0,32	0,38	. .	. .	1,43	. .	0,96	81,36	. .	9,18
7.	von Ilmenau, nach Clausbruch	0,52	. .	5,29	. .	. .	0,91	0,12	. .	. .	. .	0,40	. .	77,23	15,82
8.	von Gy nach Ebelmen	0,60	1,67	4,05	. .	1,05	. .	6,55	. .	0,77	. .	. .	. .	70,60	14,18
9.	von Ilmenau, nach Scheffler	1,7	4,3	. .	. .	. .	1,8	5,8	2,1	0,3	. .	. .	83,3	. .	9,8
10.	von Heidelberg, traubig, nach Rammelsberg	0,90	1,43 [2]	2,62	. .	0,21	0,60	8,08	. .	. .	0,54	0,30	. .	70,17	15,16
11.	von Elgersburg, nach Herter	. .	2,70	0,92	. .	0,64	1,84	2,40	. .	. .	. .	0,46	. .	74,61	16,06
12.	von Schwarzenberg, nach Heyl	2,18	3,95	0,27	. .	0,53	0,20	8,59	. .	. .	. .	0,36	. .	68,00	13,62
13.	von Eisern, nach Schnabel	. .	4,38	0,27	. .	. .	. .	. .	. .	4,40	. .	. .	. .	78,90	12,02
14.	von Elgersburg, dicht, nach Rammelsberg	0,83	?	3,71 [3]	. .	Spur	. .	4,16	. .	. .	. .	. .	. .	76,08	15,36
15.	von Skidberg, dicht, nach Bahr	0,91	?	0,28	. .	0,28	0,59	15,34	0,75	2,70	0,03	. .	. .	61,82	16,41 [4]
16.	von Olpe, dicht	2,51	4,02	1,36	. .	. .	0,37	. .	. .	—	0,31	1,28	85,17	. .	4,49

1) Unlösliches. 2) Wasser und Verlust. 3) und wenig Kalkerde. 4) Glühverlust mit Einschluſs des Wassers.

Diese Zusammenstellung zeigt deutlich, dafs zu den meisten Analysen kein reines Mineral verwendet ist. Auch dadurch, dafs man, von der Ansicht ausgehend, dafs der Psilomelan eine Verbindung von MnO mit einer höheren Oxydationsstufe des Mangans sey, für sämmtliche Basen von der Formel RO die aequivalente Menge MnO berechnet, erhält man für das Verhältnifs zwischen der Anzahl der Sauerstoffatome und den Atomen des reducirten Mangans, ziemlich abweichende Werthe. Es sind nämlich

in	1	auf	1	Atom	Mangan	1,75	Atom	Sauerstoff
»	2	»	1	»	»	1,75	»	»
»	3	»	1	»	»	1,70	»	»
»	4	»	1	»	»	1,71	»	»
»	5	»	1	»	»	2,03	»	»
»	6	»	1	»	»	1,85	»	»
»	7	»	1	»	»	1,83	»	»
»	8	»	1	»	»	1,77	»	»
»	9	»	1	»	»	1,84	»	»
»	10	»	1	»	»	1,82	»	»
»	11	»	1	»	»	1,88	»	»
»	12	»	1	»	»	1,82	»	»
»	13	»	1	»	»	1,68	»	»
»	14	»	1	»	»	1,86	»	»
»	15	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
»	16	»	1	1	»	1,59	»	»

enthalten.

Bekanntlich hat Rammelsberg, gestützt auf seine Kobaltschwärze — $\left.\begin{matrix}CoO\\CuO\end{matrix}\right\}2MnO^2+4HO$ — und der Kupfermanganschwärze — $\left.\begin{matrix}MnO\\CuO\end{matrix}\right\}2MnO^2+2HO$ — für den Psilomelan die Formel MnO, $2MnO^2+2HO$ aufgestellt, wonach er auf 3 At. Mangan 5 At. Sauerstoff (oder 1 At. Mn : 1,66 At. O) enthalten würde. Dafs fast alle Analysen mehr Sauerstoff nachweisen, als diesem Verhältnifs entspricht, erklärt sich ungezwungen aus der Annahme, dafs die untersuchten Proben Pyrolusit eingemengt enthalten haben. Die

Analyse des Braunsteins von Olpe allein giebt weniger Sauerstoff an, als dem Verhältnifs 1 : 1,66 entspricht. Dieses kann, da die Analyse mit grofser Sorgfalt ausgeführt wurde, nicht durch die Annahme einer fehlerhaften Bestimmung, sondern nur dadurch erklärt werden, dafs nur solche Stücke zur Untersuchung ausgewählt sind, welche vollkommen homogen waren. — Die Analyse giebt für Mangan, Sauerstoff und Wasser das Atomverhältnifs

$$1 : 1,6 : 0,22$$

oder

$$5 : 8 : 1,1,$$

welches auf die Formel

$$2\,MnO,\ 3\,MnO^2 + HO$$

führen würde.

Ich wage nicht, auf Grund dieses Ergebnisses meiner Untersuchung den Braunstein von Olpe als eine neue, von dem Psilomelan verschiedene Mineralspecies zu erklären, und ebensowenig, zu behaupten, dafs für den Psilomelan von andern Fundorten die Formel $2\,MnO, 3\,MnO^2 + HO$ richtiger sey als $MnO, 2\,MnO^2 + HO$. Es ergiebt sich aus dem Obigen von neuem, dafs es wiederholter Analysen reiner Stücke bedarf, um über die Formel des Psilomelans im Allgemeinen entscheiden zu können.

XIII. *Ueber ein aus braunsteinhaltigen Erzen erblasenes Roheisen; vom Dr. K. List.*

Der im vorhergehenden Aufsatz erwähnte Brauneisenstein von der Grube Löh ist viele Jahre hindurch vorzugsweise auf dem Hochofen von Rüblinghausen bei Olpe verhüttet worden. Obgleich die mit der Zeit immer mehr zunehmende Beimengung von Psilomelan nicht unbemerkt geblie-

ben ist, so hat man doch das wirkliche Wesen desselben nicht geahnt, sondern sich damit begnügt, das Erz durch den Namen »Blaustein« als ein besonderes Eisenerz zu bezeichnen. Erst im Anfange vorigen Jahres, als die Menge des ausgebrachten Eisens bedeutend hinter der berechneten zurückblieb, wurde das Erz einer genaueren Untersuchung unterworfen, welche ergab, dafs der sogenannte Blaustein zum gröfseren Theile aus Braunstein bestand.

Die Möllerung bei der fraglichen Campagne zu Rüblinghausen bestand nach einer mir durch Hrn. G. Lehrkind in Haspe gütigst gemachten Mittheilung im Durchschnitt aus $\frac{4}{7}$ Spatheisenstein, aus dem Siegener Revier, beste Sorte und $\frac{3}{7}$ Brauneisenstein, welcher zur Hälfte von der Grube Löh war, und 50 bis 60 Proc. Braunstein enthielt. Hierdurch bestand etwa $\frac{1}{9}$ aus Psilomelan. Da es mir unzweifelhaft schien, dafs die Analyse des bei einer an Mangan so reichen Beschickung erblasenen Eisens das Maximum des Mangangehaltes ergeben würde, welcher von Roheisen aufgenommen werden kann, so bemühte ich mich, mir eine Probe davon zu diesem Zwecke zu verschaffen. Ich erhielt eine solche in Rüblinghausen selbst durch den Platzmeister der Hütte und halte mich über die Aechtheit derselben vollkommen überzeugt. Leider waren die zugleich gefallenen Schlacken schon völlig vom Hüttenplatze abgeräumt, so dafs ich darauf verzichten mufste, diese zugleich zu untersuchen.

Das fragliche Eisen ist im Aeufsern von normalem weifsem Eisen durchaus nicht verschieden. Es zeigt indessen geringe Härte, indem es nicht in Glas einschneidet und selbst von Spiegeleisen stark geritzt wird. Es hat sich als sehr strengflüssig gezeigt und aus diesem Grunde beim Herausziehen aus dem Heerde grofse Schwierigkeiten verursacht. Es rostet sehr schnell und wird von Salpetersäure ungewöhnlich stark angegriffen. Bei der Behandlung mit Königswasser scheidet sich kein Kohlenstoff ab, es entsteht eine vollständige Lösung.

Ich habe mich vorläufig auf die Bestimmung des Siliciums

und Mangans beschränkt. 1,761 Grm. lieferten 0,055 vollkommen weiſse Kieselsäure und 0,092 Mn^3O^4. Hiernach enthält das Eisen

Silicium	1,46 Proc.
Mangan	3,80 »

Die Voraussetzung, daſs das fragliche Eisen sich durch einen ungewöhnlich hohen Mangangehalt auszeichnen würde, hat sich mithin nicht bestätigt. Die gefundene Menge bleibt sogar hinter der im Spiegeleisen von verschiedenen Chemikern nachgewiesenen Menge (4 bis 7 Proc.) noch zurück und stimmt mit derjenigen überein, welche Bromeis in ordinärem weiſsem, aus Spatheisenstein zu Mägdesprung im Harz erblasenem Eisen gefunden hat (3,72 Proc.). Es ergiebt sich also hieraus, daſs durch einen vermehrten Zusatz von Mangan haltenden Erzen zur Beschickung der Mangangehalt des Roheisens nicht über das bisher gefundene Maximum gesteigert werden kann. Daſs dennoch der bedeutende Mangangehalt einen indirecten Einfluſs auf das Eisen ausgeübt hat, ergiebt sich aus seinen oben erwähnten Eigenthümlichkeiten. Diese machen es unzweifelhalt, daſs es eine sehr geringe Menge Kohlenstoff enthält. Es folgt dieses nicht nur aus dem Verhalten gegen Säuren; die geringe Härte, die Strengflüssigkeit, ja auch einige Notizen, die ich über das Verhalten im Puddelofen erhalten habe, zeigen, daſs es in einem unvollständig gekohlten, halbgefrischten Zustande den Hochofen verlassen hat. Bei einem Versuch das Eisen für sich allein zu Stabeisen zu puddeln »ist es nicht recht hoch gekommen«, d. h. es ist keine starke Entwickelung von Kohlenoxydgas eingetreten, hat aber schlieſslich doch gutes Stabeisen geliefert; als Zusatz zu schwerfrischenden, also kohlenstoffreichen Eisensorten hat es sehr günstigen Einfluſs ausgeübt. Durch alle diese Verhältnisse scheint mir ein geringer Kohlenstoffgehalt mit ebenso groſser Entschiedenheit bewiesen zu seyn, als wenn es durch eine analytische Bestimmung geschehen wäre, zu welcher mir leider die Hülfsmittel gefehlt haben.

Auf welche Weise der Braunstein die höhere Kohlung

des Eisens verhindert, ist leicht zu erklären. Wenn im Hochofen die mit Braunstein gemischten Eisenerze in die Reductionszone gelangen, so wird durch Einwirkung des Kohlenoxydgases das Eisenoxyd zu metallischem Eisen reducirt, während die höheren Oxydationsstufen des Mangans nicht weiter als zu Manganoxydul reducirt werden können, da dieses weder durch Wasserstoffgas noch durch Kohlenoxyd, sondern nur durch Kohle in der Weifsglühhitze in Metall verwandelt werden kann. Während das erhaltene Gemenge von metallischem Eisen und Manganoxydul die Kohlungszone passirt, nimmt ersteres allmählich mehr und mehr Kohlenstoff auf, das Manganoxydul aber bleibt unverändert. Erst in der Schmelzzone findet eine chemische Einwirkung auf das Manganoxydul statt; ein Theil wird bei der hier eintretenden Schlackenbildung verwendet, ein anderer bei der vorhandenen hohen Temperatur durch Kohlenstoff reducirt. Durch diese Reduction aber wird dem Eisen unmöglich gemacht, sich mit Kohlenstoff zu sättigen, indem theils der zur Sättigung erforderliche Kohlenstoff durch den Sauerstoff des Manganoxyduls in Anspruch genommen wird, theils aber auch vielleicht das Manganoxydul auf Kosten des mit dem Eisen verbundenen Kohlenstoffs reducirt wird. Die durch den Mangangehalt leicht flüssig gewordene Schlacke bewirkt ein schnelles Herabfliefsen aus der Schmelzzone und das Eisen kommt unvollkommen gekohlt in den Heerd.

Hagen, im August 1859.

XIV. *Ueber den Einflufs des Nordlichts auf den elektrischen Zustand der Atmosphäre;* *von F. Dellmann.*

Es ist eine sehr beachtenswerthe, in den letzten Jahren mehrfach beobachtete Erscheinung, dafs das Nordlicht elektrische Ströme in den Telegraphendrähten hervorruft. Diese Thatsachen liefsen mich vermuthen, dafs es auch den statisch-elektrischen Zustand der Atmosphäre verändere. Erst gestern Abend hatte ich Gelegenheit, darüber Beobachtungen zu machen.

Gegen halb 9 Uhr wurde ich darauf aufmerksam gemacht, dafs ein Nordlicht zu sehen sey. Ich ging hinaus, um es auf einem freien Platze zu beobachten. Die Erscheinung war unzweifelhaft ein Nordlicht, aber es war schwach. Zuerst zeigte es sich in NW., ohne Strahlen, aber mit einer kleinen Wolke am Horizonte; sonst war der ganze Himmel wolkenfrei. Anfangs war die Erscheinung im Zunehmen, das Licht wurde heller, die Wolke am Horizonte vergröfserte sich, das Ganze zog sich immer mehr nach N. Jetzt, etwa $8^h\,45'$, ging ich hinauf zum Messen der Luft-Elektricität. Die auf einander folgenden Quantitäten betrugen: 217,3; 182,2; 141,4; 126,4; 127,6. Während dieser Messungen war es 9^h geworden, die Erscheinung hatte abgenommen und sich immer weiter nach N bewegt. Nach einer etwas längeren Pause wurde wieder gemessen. Die Lichterscheinung war schwach, aber die Wolken in NW. und N. hatten sich bedeutend gemehrt. Die Quantitäten zweier durch eine kleine Pause getrennter Messungen betrugen: 88,5; 82,3. Jetzt wurde eine gröfsere Pause gemacht.

Etwa 15' vor 10^h waren die Wolken geringer, aber das Licht in N. stärker. Die erste Messung ergab jetzt das Quantum: 85,5; eine zweite nach 5 Min.: 83,3.

Die nun folgenden Beobachtungen von 10^h bis 12^h stelle

ich der bessern Uebersicht wegen in folgender Tabelle zusammen. Wo zwei oder mehr Quantitäten stehen, wurden ebensoviel Messungen unmittelbar hintereinander gemacht. Die Zeit für eine Messung ist 1 bis 2 Minuten. Die Einheit bei den Zahlen ist, wie früher, die Spannung eines Elementes einer Zink-Kupfer-Säule.

Zeit.	Quantitäten.	Bemerkungen.
10^h	101,6	Die ganze Erscheinung schwach.
10^h 5'	100,5	
10^h 15'	91,7	Wolken fast verschwunden und Licht ebenfalls. Am Rande einer Wolke in N. ein plötzliches, helles Leuchten, als rühre es von einer Sternschnuppe her.
10^h 21'	95,1	Licht fast unscheinbar.
10^h 30'	90,3	Die ganze Erscheinung fast verschwunden.
10^h 39'	128,9	Ebenso.
	128,9	
10^h 45'	121,3	Licht etwas stärker.
	121,3	
10^h 52'	125,1	Licht und Gewölk im Zunehmen.
	125,1	
11^h	128,9	Zunahme des Lichts und Gewölks.
	128,9	Licht fast strahlig, was vorher nicht.
11^h 8'	126,3	Zunahme des Gewölks, welches jetzt zum ersten Mal das Licht überragt und Lücken bekommt, vorher aber ein dichter Streifen von NO. nach SW. gerichtet.
	121,3	
	122,2	
11^h 15'	111,7	Gewölk bedeutend zerrissen, Licht deshalb mehr sichtbar.
	109,4	
11^h 22'	95,9	Das obere Gewölk theilt sich immer mehr, aber am Horizont bildet sich wieder ein neues, dichtes Band. Licht kaum noch wahrnehmbar.
	95,9	

Zeit.	Quantitäten.	Bemerkungen.
11ʰ 30′	114,0	Gewölk am Horizont immer höher,
	119,6	fängt an sich zu theilen; Licht etwas stärker.
11ʰ 45′	109,4	Der ganze nordwestliche Himmel be-
	123,8	wölkt und vom Nordlicht Nichts
	123,8	mehr zu sehen.
	109,4	
	108,2	
12ʰ	68,3	Wie oben, nur dafs in NW. am Ho-
	69,2	rizont ein hellerer Streifen sich zeigt. Der Himmel fast ganz mit Streifen überzogen.

Bei allen Messungen war die Luft + elektrisch.

Das mittlere Quantum der Beobachtungen der Luft-Elektricität vom Sept. Abends 10ʰ ist 97,9; das von gestern Abend ist um dieselbe Zeit 101,6, und sinkt, wie wir sehen, bald unter jenes Mittel. Das Nordlicht war gegen 10ʰ auch sehr schwach. Ein Quantum, wie das erste gestern Abend beobachtete, findet sich in meinen Tabellen nicht vom März bis incl. September; das zweite ungefähr einmal im Mai und einmal im Juni; beide rühren also wohl von der beobachteten Erscheinung her. Nehmen wir dazu das ziemlich regelmäfsige Fallen und Steigen der Quantitäten mit der Ab- und Zunahme der Erscheinungen des Nordlichts, so möchte sich daraus die Behauptung rechtfertigen:

Das Nordlicht erhöht den + elektrischen Zustand der Atmosphäre.

Kreuznach, d. 2. October 1859.

XV. *Ueber ein Elektrometeor;* *von J. Schneider in Düsseldorf.*

Am 18. August v. J., des Abends um 9 Uhr 50 Minuten, beobachtete ich von einem Garten der Stadt Emmerich aus, etwa 30 bis 35° über dem südlichen Horizonte, eine *Lichtsäule* am Himmel, die mich für den ersten Augenblick bald an das Zodiacallicht, bald an die Streifen des Nordlichts erinnerte, wovon ich mich jedoch bald überzeugte, dafs sie zu keinem dieser Lichtphänomene zu rechnen sey. Die Breite dieses Lichtgürtels betrug durchschnittlich vier Vollmondsbreiten, und in seiner Längsrichtung zog sich derselbe von Osten nach Westen auf mindestens 20° her, wobei eine etwaige Fortsetzung nach dem östlichen Horizonte hinab ungewifs bleibt, da hier eine Häuserreihe die Beobachtung verhinderte. Die Seiten des Lichtstreifens waren ziemlich scharf und fast parallel begränzt, das westliche Ende aber zeigte einen ganz unregelmäfsig wolkenartig zerzausten Saum; es hatte hier das Ansehen eines leuchtenden Wölkchens, von welchem ausgehend der Lichtstreif, indem er sich nach Osten erstreckte, allmählich sowohl an Breite als an Lichtstärke etwas abnahm. Das ganze Meteor leuchtete mit gelblichem etwas ins Röthliche spielendem Lichte, das sich von dem dunkeln, wolkenleeren Nachthimmel stark abhob; auch rückte dasselbe fast unmerklich in nordwestlicher Richtung vor, wobei in seinem wolkenartig gestalteten westlichen Ende eine stärkere Bewegung, wie eine Art Gähren, vor sich ging, die eine starke Formänderung desselben zur Folge hatte. Zu gleicher Zeit wurde vom westlichen Horizonte her ein starkes Wetterleuchten wahrgenommen, das von einem in weiterer Entfernung unter dem Horizonte befindlichen Gewitter herrührte, und ich glaubte zu bemerken, dafs die Helligkeit des Lichtstreifens bei dem jedesmaligen Aufleuchten des Blitzes am stärksten gewesen und in Pausen wiederum abgenommen hatte; wenigstens konnte

ich mit voller Sicherheit ein wechselndes Ab- und Zunehmen der Lichtintensität deutlich beobachten, und mit dem Aufhören des Wetterleuchtens erlosch auch gleichzeitig das Meteor, ohne einen sichtbaren Rückstand zu hinterlassen. Die ganze Dauer der Beobachtung betrug 6 bis 7 Minuten, wobei die wirkliche Dauer des Phänomens ungewifs bleibt, indem derselbe bereits vorhanden war, als ich auf jenen Theil des Himmels aufmerksam wurde. Als sehr bemerkenswerth ist noch hervorzuheben, dafs der ganze östliche Himmel, der nur hier und da einen kleinen dunkeln Wolkenstreifen zeigte, sonst aber völlig klar war, bis zum Zenith herauf mit einem hellweifsen Lichte leuchtete, das der Milchstrafse in ihrem hellsten Theile völlig gleich kam. Dieser weifse Lichtschimmer nahm mit dem Aufhören des Wetterleuchtens gleichfalls aber nur allmählich ab, dauerte jedoch mit stetig verminderter Intensität noch einige Zeit an, als bereits die übrigen Phänomene völlig verschwunden waren [1]).

1) Ich enthalte mich vorläufig jedes Erklärungsversuches, und bemerke nur, dafs die Erscheinung mit den von mir in diesen Annalen Bd. 98, von Gallenkamp ebend. und in meiner Abhandlung über elektrische Figuren, Emmerich 1856, sowie mit den von Arago in der Abhandlung über Donner und Blitz, und von Muncke in Gehler's physikalischem Wörterbuche s. g. Nordlicht beschriebenen, sowie den in Kastner's Meteorologie II, S. 411, 524, 583 angezogenen Phänomenen in ein und dieselbe Classe gehört. Man hat diesen der Luftelektricität angehörigen Lichtmeteoren nicht die ihnen zukommende Aufmerksamkeit gewidmet, vielmehr dieselben *gar häufig mit dem eigentlichen Nordlichte verwechselt*, obgleich nicht zu bezweifeln ist, dafs wir eine eigene Classe von Elektrometeoren vor uns haben, deren genaueres Studium mit einer künftigen Theorie des Gewitters in naher Beziehung steht.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstrafse 18.

1860. ANNALEN №. 7.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CX.

I. *Ueber Membrandiffusion;*
von Dr. Wilh. Schumacher,
Agriculturchemiker in Bonn.

Unter den Erscheinungen des thierischen und pflänzlichen Lebens ist gewiſs eine der hervorragendsten die Durchdringung der permeablen Membranen von flüssigen Stoffen. Es ist diese Durchdringung meist eine Mischung flüssiger Stoffe von verschiedener chemischer Natur, die durch die Membran von einander getrennt sind, — Erscheinungen, die Dutrochet Endosmose und Exosmose nannte, die ich jedoch lieber aus später mitzutheilenden Gründen Membrandiffusion nennen möchte. Der Physiologe weiſs jetzt, daſs diese Erscheinungen die verbreitetsten im Thierkörper und in der Pflanze sind und vorzüglich da ihren Sitz haben, wo der Anatom Zellen nachweist.

Wir besitzen schon manche Untersuchung über diesen Gegenstand, doch sind wir bis jetzt noch nicht im Stande gewesen, allgemeine Ausdrücke für die Gesetze dieser Erscheinungen mit Sicherheit aufstellen zu können. Besonders die Versuche von Jolly, Vierordt, Ludwig haben einen gewissen Werth für uns; durch dieselben lernten wir theils eine eigenthümliche Gestaltung der Membrandiffusionsbewegungen kennen, anderentheils gestatteten sie uns einen Blick in das physicalische Wesen der Membrandiffusion.

Den Experimentatoren konnte es nicht entgehen, daſs die Verhältnisse der endosmotischen Mischung sich sehr verschieden gestalten, je nach der Natur und (anatomischen) Structur der Scheidewand, der chemischen Natur der sich mischenden Stoffe, der Gröſse der Berührungsfläche beider

Flüssigkeiten (der Scheidewand also), der Concentration, der Temperatur u. s. w. Das Gesetzliche in diesen Erscheinungen kann nur durch *vergleichende Versuche* erforscht werden. Schon Dutrochet erkannte diefs, doch verdienen die Resultate seiner vergleichenden Untersuchung sehr wenig Zutrauen. Jolly schenkte denselben mehr Aufmerksamkeit, und Jolly's Irrthümer riefen die Versuche von Ludwig hervor. Sie berühren hauptsächlich die Mengenverhältnisse, in welchen die sich mischenden Flüssigkeiten aneinander vorbeigehen. Dasselbe gilt auch von den Versuchen Vierordt's.

Die hohe Bedeutung der Membrandiffusion erkennend, glaubte auch ich, meine chemische Thätigkeit der Sache zuwenden zu müssen, und besonders wurde ich durch die grofse Vernachlässigung, die sie bis jetzt erfahren mufste, dazu bestimmt. Anfangs schlofs ich mich den bekannt gewordenen Untersuchungen und den dabei in Anwendung gekommenen Methoden an, mufste mich indefs bald überzeugen, dafs auf diesen Wegen nicht zu Resultaten zu gelangen sey, welche in der Physiologie Anwendung finden könnten. Vor Allem war es nöthig sich eine klare Anschauung von den physicalischen Vorgängen bei der Membrandiffusion zu verschaffen; wenn wir hierbei vielleicht auch nur auf einen hypothetischen Boden gelangen, wird es doch möglich seyn ganz bestimmte Fragen zu stellen.

Physicalische Theorie.

Wenn wir die Vorgänge bei der Endosmose etwas näher ins Auge fassen, so werden wir uns leicht überzeugen, dafs sie weiter nichts sind, als Mischungserscheinungen. Verschliefse ich das eine Ende einer Röhre mit einer permeablen Membran z. B. einem Stück Harnblase, fülle die Röhre mit einer Salzlösung und bringe sie in ein Gefäfs mit Wasser, so geht das Salz der Röhre ins Wasser und das Wasser des Gefäfses in die Röhre, und zwar werden diese Bewegungen so lange fortdauern bis im Gefäfs und in der Röhre Salzlösungen von gleichem procentischen Gehalte sind. Ganz dasselbe wird auch stattfinden, wenn ich auf

eine Schicht Salzlösung eine Schicht Wasser bringe; auch hier geht das Salz der untern Schicht in die obere, und umgekehrt das Wasser der oberen in die untere Schicht, und die Bewegungen hören auf, wenn die beiden Schichten gleichprocentige Salzlösungen sind. Das Endresultat der Diffusion und der Endosmose ist dasselbe. Es ist klar, dafs die Endosmose eine Diffusion ist, deren Bewegungen jedoch modificirt sind durch die die beiden sich mischenden Flüssigkeiten trennende Membran; es ist weiter aber auch einleuchtend, dafs die Ursache, welche die Bewegungen bei der Diffusion hervorruft, auch bei der Membrandiffusion thätig ist, und wie die Bewegungen bei der ersteren sich gestalten, wollen wir zunächst untersuchen.

Diffusion.

Gleichwie die Gase, so haben auch die meisten flüssigen Stoffe das Bestreben sich gleichmäfsig zu mischen; wir nennen diesen Vorgang »*Diffusion*«. Um sich mischen zu können, müssen die Stoffe einen gewissen Grad von chemischer Anziehung besitzen. Oel mischt sich z. B. nicht mit Wasser. Die Affinität veranlafst nicht blofs Verbindungen in bestimmten Zahlenverhältnissen, sondern auch in sonst beliebigen Zahlenverhältnissen, in welchen letzteren aber keine neue chemische Körper erzeugt werden, wie diefs bei den ersteren der Fall ist. Zu den letztgenannten Verbindungen gehören die Salzlösungen, Säurelösungen u. s. w. Specielleres hierüber findet man in Liebig's »Untersuch. über einige Ursachen der Säftebewegung« und in Fick's Aufsatz »Ueber Diffusion« [1]). In einer Salzlösung sind die Salzmolecüle gleichmäfsig vertheilt; es mufs das Salzmolecül nach allen Seiten gleichmäfsig von Wassermolecülen umgeben seyn, die dasselbe auch nach allen Seiten hin gleichmäfsig anziehen: denn es würde ohne diese gleichmäfsige Anziehung wegen seines gröfseren specifischen Gewichtes sich im Wasser senken müssen. In einer Lösung, die mehr Salz als Wasser enthält, wird ein Wassermolecül gleichmäfsig von Salzmolecülen umgeben und an-

1) Diese Annal. Bd. 94, S. 59.

gezogen seyn, wodurch dann das specifisch leichtere Wassermolecül am Aufsteigen verhindert wird. In einer Lösung von 10 Volumproc. ist 1 Salzmolecül von 9 Wassermolecülen umgeben; in einer Lösung von 50 Volumproc. hält 1 Salzmol. 1 Wassermol. angezogen, und in einer Lösung von 90 Volumproc. 9 Salzmol. 1 Wassermolecül.

Kommen Salzlösung und Wasser, wenn sie schichtenweise übereinandergebracht sind, mit einander in Wechselwirkung, so tritt ein ungleicher Zustand der Anziehung ein, wie diefs in der nebenstehenden Figur anschaulich wird. In derselben stehen 25 Mol. Salzlösung mit 25 Mol. Wasser in Berührung. Die Salzlösung enthält in 25 Mol. 1 Mol. Salz und 24 Mol. Wasser. Das Salzmolecül wird nach der Seite des Wassers stärker angezogen und setzt sich nach diesem hin in Bewegung, wodurch aber alle Molecüle in Bewegung gerathen müssen; denn wenn das Gleichgewicht wieder hergestellt ist, wird das Salzmolecül von 49 Wassermolecülen umgeben seyn; kurz es tritt eine vollständige Umlagerung der Molecüle ein. Wir wollen uns eine Schicht 4-procentiger Salzlösung mit einer Schicht Wasser in Berührung denken: Die der Wasserschicht zunächst liegenden Salzmolecüle werden sich zu dem Wasser hinbewegen, in die Wasserschicht übertreten; hierdurch treten die den ersten Salzmolecülen zunächstliegenden Salzmolecüle in einen ungleichen Zustand der Anziehung und auch diese werden eine Bewegung nach der Wasserschicht hin beginnen u. s. w.; es tritt auf diese Weise eine continuirliche Bewegung ein, nämlich der Salzmolecüle zur Wasserschicht und der Wassermolecüle zur Salzlösungsschicht. Je gröfser die chemische Anziehung zwischen dem gelösten Stoffe und dem Wasser ist, um so schneller bewegen sich die Molecüle, wenn z. B. die Säure *a* eine gröfsere Verwandtschaft zum Wasser hat als das Salz *b*, so bewegen sich die Molecüle von *a* schneller zum Wasser, und umgekehrt die Wasser-

Wasser

Salzlösung

● = Salz-, o = Wassermolecüle.

molecüle schneller zur Säurelösung, als bei dem Salze *b*. Um die Verhältnisse bei der Diffusion genauer zu studiren, benutzte ich den Apparat Fig. 11 Taf. I. *A* ist eine Röhre, welche aus einem unteren weiten und oberen engeren Theile besteht, welche oben so abgeschliffen ist, daſs man sie mit einem Finger luftdicht schlieſsen kann, und unten in eine sehr feine Spitze (pipettenartig) ausgezogen ist. In ihr befindet sich die specifisch leichtere Flüssigkeit z. B. das Wasser; in dem Cylinder *B* die schwerere, z. B. Salzlösung. Um z. B. die Bewegung der Säuremolecüle aus der Säurelösung ins Wasser zu beobachten, fülle ich zum Theil den Cylinder mit Oxalsäurelösung; in die Röhre *A* bringe ich durch Aufsaugen ein mit Lakmustinctur blaugefärbtes Wasser und zwar bis zur Marke *a*, hierauf verschlieſse ich die obere Oeffnung und senke die Röhre langsam in die Säurelösung des Cylinders. Ist die Spitze auf dem Boden des Cylinders angekommen, nehme ich den Finger weg, und nach hydrostatischen Gesetzen bewegt sich die Säurelösung in die Röhre und hebt das Wasser bis Gleichgewicht eingetreten ist, wenn das Niveau auſserhalb der Röhre höher steht wie innerhalb derselben. Das Eindringen geschieht so langsam, daſs die beiden Flüssigkeiten in ungestörten Flächen sich berühren und von diesen aus sich mischen. Zuerst sieht man einen äuſserst dünnen rothen Streifen, der allmählich an Dicke zunimmt. Wenn Anfangs das Wasser bis zur Marke *a* stand, so ist es bald bis *α* gehoben, und die Säure ist bis *c* eingedrungen; die Säurelösung steht dann bis *β* im Cylinder. Wie man leicht einsieht, muſs bei derartigen Versuchen soviel Flüssigkeit in dem Cylinder seyn, daſs das Wasser in der Nähe bis *c* gehoben wird.

Um vergleichende Versuche anzustellen, muſs die Röhre immer bis zur Marke *a* angefüllt seyn, und der Cylinder stets gleiche Mengen der Lösung enthalten. In allen Versuchen stehen gleiche Flächen in Berührung. Um die in das Wasser aufgestiegene Menge Salz oder Säure quantitativ zu bestimmen, nahm ich die Röhre, mit dem Finger oben verschlossen, nach Verlauf einer gewissen Zeit heraus,

spritzte die an der Röhre äufserlich anhängende Versuchsflüssigkeit ab, liefs darauf die Flüssigkeit in der Röhre durch geringes Lüften des Fingers bis auf *a* abtropfen und brachte darauf den weiteren Inhalt der Röhre in ein Gefäfs zur Analyse. Den Versuch mufs man überhaupt aufheben, ehe die Mischung die Röhre selbst verläfst; sie darf nie weiter als bis *d* vordringen, was dann auch nach unten *d'* entspricht. Um diefs controliren zu können, verwendete ich immer ein schwach blaugefärbtes Wasser bei Säuren. Die in gleicher Zeit, bei gleicher Temperatur, aus gleichprocentigen Lösungen in die Wasserschicht übergetretenen Mengen (oder Volumen) Salz oder Säure sind ein Ausdruck für die Gröfse der Anziehung dieser Stoffe zum Wasser. So fand ich, dafs in vier Stunden und unter den genannten Bedingungen ein gröfseres Volum Schwefelsäure zum Wasser ging als Weinsteinsäure, und ein gröfseres Volum von dieser als von schwefelsaurem, kohlensaurem Kali, schwefelsaurem Ammoniak u. s. w. Dafs die Anziehung der Säuren zum Wasser gröfser ist als die der Salze zum Wasser, ist übrigens ja auch schon aus der Chemie bekannt. Weiter fand ich, dafs die zum Wasser übergetretene Menge proportional der Concentration der Lösung war, wofür die Erklärung auf der Hand liegt. Ueberhaupt dürfte der beschriebene Apparat zum Studium der Diffusion sehr geeignet seyn, wenigstens geeigneter wie die von Fick und Simmler und Wild in diesen Annalen Bd. 94, S. 59 und Bd. 100, S. 217 empfohlenen.

Fick (a. a. O.) glaubt, dafs die Verbreitung eines gelösten Körpers im Lösungsmittel nach demselben Gesetze vor sich gehe, welches Fourier für die Verbreitung der Wärme in einem Leiter aufgestellt hat. Ich möchte diefs doch so unbedingt nicht annehmen.

Membrandiffusion.

Auch dann noch mischen sich Flüssigkeiten mit einander, wenn sie durch eine permeable Scheidewand von ein-

ander getrennt sind — endosmotische Mischung, Membrandiffusion. Die beiden sich mischenden Flüssigkeiten stehen durch die Poren der Scheidewand mit einander in Berührung und sind so dem chemischen Einflusse unterworfen, welchen sie auf einander ausüben. Bedenkt man, daſs die Anziehung zwischen der Salzlösung auf der einen Seite der Scheidewand zu dem Wasser auf der andern Seite dieselbe ist, wie die Anziehung zwischen Wasser und Salzlösung, so dürfte man vermuthen, daſs die endosmotische Mischung eine gleichmäſsige sey, d. h. daſs nicht mehr Wasser zur Salzlösung ginge als Salzlösung zum Wasser, daſs also die Raumverhältnisse unverändert blieben. Dem ist jedoch in Wirklichkeit nicht so, wie bekannte Thatsachen gelehrt haben; gewöhnlich geht mehr Wasser zur Salzlösung als Salz zum Wasser, die Salzlösung nimmt an Volum zu. Was ist nun die Ursache dieser Störung? Sind fast alle Forscher über den einen Factor einig, daſs er nämlich eine chemische Anziehung sey, so sind sie aber gerade über den andern, welcher eben jene Störung hervorruft, getheilter Meinung. Es kann meine Aufgabe nicht seyn, diese Ansichten näher zu besprechen, sondern ich muſs mich auf jene beschränken, welcher ich *bei meinen Arbeiten gefolgt bin*, und die ich weiter auszuführen versucht habe.

Nach Liebig soll die Ursache der Störung eine gröſsere Anziehung der Porenwandung zum Wasser als zu den Salzen, Säuren u. s. w. seyn. Er weist a. a. O. darauf hin, daſs die Flächenanziehung je nach der Natur des angezogen-werdenden Stoffes eine verschiedene Wirkung hervorbringe, einmal stärker, ein andermal schwächer sey. Die Capillarattraction giebt uns ein Mittel an die Hand, den Grad der Anziehung fester Körper gegen Flüssigkeiten zu messen. Die Versuche mit Haarröhrchen haben gezeigt, daſs Alkohol, Terpentinöl, Säuren, Salzlösungen u. s. w. nicht so hoch gehoben werden, wie Wasser, offenbar weil die Anziehung des Glases zum Wasser gröſser ist als zu den anderen Stoffen. Die Zeit, in welcher Alkohol und Wasser ihren Höhepunkt erreichen, ist gleich, obgleich die

Höhe der Wassersäule doch eine bei weitem gröfsere ist, wie die des Alkohols; eine concentrirte Schwefelsäure gebraucht fast die doppelte Zeit des Wassers zu ihrer nur geringen Erhebung. Wir sehen, dafs sich der eine Stoff langsamer bewegt als der andere, Wasser schneller als Alkohol. Poiseuille trieb vermittelst Druck Flüssigkeiten durch Haarröhrchen und fand, dafs die Schnelligkeit der Bewegung abhängig ist von der chemischen Natur der Flüssigkeit. Wenn er auf den Inhalt eines Gefäfses, welches mit einem Capillarröhrchen in Verbindung stand, einen Druck wirken liefs, so dafs die Flüssigkeit durch das Capillarröhrchen ausflofs, und er die ausfliefsende Menge bestimmte bei gleichem Druck, gleicher Zeit und gleicher Länge und gleicher Weite des Capillarröhrchens, so war die Ausflufsmenge verschieden für reines Wasser, für verschiedene Salzlösungen u. s. w. — eine Thatsache, welche sich nur durch eine verschieden starke Anziehung der Röhrenwand zu den Flüssigkeiten und die dadurch hervorgerufene langsamere oder schnellere Bewegung erklären läfst. (S. diese Ann. Bd. 99, S. 337 Schmidt: »Versuche über Filtrationsgeschwindigkeit u. s. w.«)

Es ist eine gangbare Vorstellung, die permeablen Membranen als ein System von Capillarröhrchen zu betrachten. Aehnliche Erscheinungen wie Poiseuille bei Haaröhrchen, fanden Liebig, Ludwig und Schmidt bei thierischen Häuten. Besonders des Letzteren Arbeiten sind von grofser Wichtigkeit. Schmidt prefste durch Druck Flüssigkeiten durch eine thierische Membran, und auch hier war die durchgeprefste (durchfiltrirte) Menge bei gleichem Druck, gleicher Zeit, gleicher Temperatur und derselben Membran, verschieden je nach der chemischen Natur der Flüssigkeit; bei reinem Wasser war die Filtrationsgeschwindigkeit gröfser als bei Salzlösungen und bei diesen unter sich verschieden. (Schmidt a. a. O.) Die Bewegung durch die Membran hat zwei Ursachen: den Druck und die Anziehung der durchgehenden Flüssigkeit zur Porenwandung; es ist leicht einzusehen, dafs die geringere Anziehung des Salzes zur Po-

renwand eine langsamere Bewegung der Salzlösung zur Folge hat als die gröſsere Anziehung des Wassers.

Bei der Membrandiffusion tritt an die Stelle des Druckes die chemische Anziehung. Auf den beiden Seiten der Scheidewand befinden sich Flüssigkeiten, die chemisch verschieden sind. Ist auf der einen Seite der Scheidewand eine Salzlösung, auf der andern Wasser, so zieht das Salz auf der einen Seite das Wasser auf der andern an, und so auch umgekehrt wirkt das Wasser anziehend auf das Salz: beide haben das Bestreben sich gegenseitig zu mischen. Von der einen Seite kommen die Salzmolecüle, von der andern die Wassermolecüle, welche sich in der Pore mischen. Auf der Seite des Wassers werden die *Salzmolecüle* aus der Pore fortgeführt, es müssen neue Salzmolecüle nachrücken; ebenso auf der Seite der Salzlösung *Wassermolecüle*. Ist die Anziehung der Porenwandung zu den Wassermolecülen und den Salzmolecülen gleich, so werden sich beide mit gleicher Geschwindigkeit bewegen und die Membrandiffusion ist weiter nicht von der Diffusion verschieden. Solche Fälle werden wir später kennen lernen. Ist die Anziehung der Porenwand zum Wasser aber gröſser als die zum Salze, so werden die nachrückenden Salzmolecüle, ähnlich wie die Salzlösung in der Capillarröhre, sich langsamer bewegen als die von der andern Seite kommenden, mehrangezogenen Wassermolecüle. Aus diesen verschieden starken Bewegungen resultirt eine Volumzunahme der Salzlösung. Es bewegen sich also Salz- und Wassermolecüle in entgegengesetzten Richtungen an einander vorbei, gerade so wie bei der einfachen Diffusion. Es findet also zunächst eine Mischung in den Poren statt, wobei die Bewegungen der sich mischenden Stoffe verschieden sind; haben die Molecüle die Poren verlassen, so geht die Mischung ohne weitere Störung vor sich.

Durch diese Theorie lassen sich fast alle Erscheinungen erklären, die wir später werden kennen lernen, und bereits bekannt sind.

Die meisten permeablen Stoffe könnten zu endosmotischen Untersuchungen benutzt werden, indefs hat man bisjetzt den thierischen Häuten den Vorzug gegeben. Bei einzelstehenden Untersuchungen mögen diese zulässig seyn, bei vergleichenden Untersuchungen sind sie zu verwerfen, weil sie zu sehr der Veränderung unterworfen sind. Nicht allein dafs sie, wie alle leimgebenden Gewebe, leicht der Fäulnifs unterworfen sind und dadurch eine gröfsere, auf Wochen sich ausdehnende Versuchsreihe nicht gestatten, haben auch die Versuchsflüssigkeiten einen Einflufs auf sie. Ludwig, Jolly und Schmidt fanden, dafs Wasser und Salzlösungen verbrennliche Substanzen aus den thierischen Membranen auszogen. Schmidt z. B. fand (a. a. O.), wenn er reines Wasser durch solche Membranen vermittelst Druck filtrirte, dafs das Filtrat ein gröfseres specifisches Gewicht durch Aufnahme von Substanzen aus der Membran hatte, die durch Alkohol und Kochen als flockige Massen abgeschieden wurden. Geeigneter würden die pflänzlichen Häute seyn, die gewifs unveränderlich sind und dem Einflusse des Wassers und der meisten Versuchsflüssigkeiten widerstehen. Die Häutchen von Bohnenhülsen, Kautschuckplatten, die innere Haut der Hülse von *Colutea*, das Blatt der *Caulerpa prolifera* (einer einzelligen Alge), diese Stoffe sind schon versucht worden, haben aber das Mifsliche, dafs sie gar zu leicht reifsen, und in gröfserer Flächenausdehnung nicht zu finden sind. Mit den Häuten, welche sich aus Collodium bilden, beim Verdampfen des Aethers und Alkohols, habe ich ausgezeichnete Erfolge gehabt und habe sie bei allen Versuchen, die später mitgetheilt werden, in Anwendung gebracht. Sie besitzen eine ausgezeichnete Permeabilität, besonders wenn sie vor dem völligen Verdampfen des Aethers unter Wasser gebracht werden; sie erleiden durch Wasser, die meisten Salze, verdünnte Säuren, bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderungen und sind in beliebige Form zu bringen. Uebrigens wird der Zweck der Arbeit oft auch über das Mate-

al der Scheidewand entscheiden, und wenn ich hier mit-
ieile, dafs meine Arbeiten besonders im Interesse der
flanzenphysiologie gemacht wurden, so wird es erklärlich
syn, dafs ich zu pflänzlichen Stoff griff. Wie die che-
ische Natur der Scheidewände verschieden auf die durch-
ehenden Flüssigkeiten wirkt, wissen wir aus den Versuchen
ischer's mit Kautschukblättchen, und aus Schacht's
ehr interessanten Versuchen mit dem Blatte von *Caulerpa
rolifera*, mit Goldschlägerhäutchen und Schweineblase (s.
chacht, Anat. und Phys. der Gewächse S. 362). Hin-
chtlich der Wirkung des Alkohols und Wassers gegen
ieine Membran, stimmt sie mit dem Häutchen von Boh-
enhülsen und dem Caulerpa-Blatte überein; ebenfalls mit
em erstgenannten in der Wirkung gegen Chlorcalcium
nd Wasser (das Caulerpa-Blatt wurde in dieser Hinsicht
icht untersucht). Die von mir in Anwendung gebrachte
Iembran besteht aus Nitrocellulose, welche in ihrer che-
iischen Constitution von reiner Cellulose nur durch Sub-
titution von 3H durch $3NO_4$ abweicht; es steht zu er-
varten, dafs beide in ihren endosmotischen Wirkungen
iahe verwandt sind, wenn nicht ganz übereinstimmen. Meine
Versuche über Durchgangsfähigkeit mit der Nitrocellulose-
iembran haben eine auffallende Uebereinstimmung mit den
le Saussure'schen Versuchen mit der lebenden Pflanze,
vas nur zu Gunsten der Uebereinstimmung beider in ihren
ndosmotischen Wirkungen sprechen kann. (S. Bous-
ingault »die Landwirthschaft« übersetzt von Gräger
3d. 1).

Ich gab der Scheidewand meines Apparates Röhrenform,
ım bei kleinstem Raum die gröfste Fläche zu haben. Die
Darstellungsweise dieser Röhren, so wie des Apparates will
ch hier kurz besprechen. Einen Reagircylinder von etwa
30 Millimeter Länge und 17 bis 18 Millimeter Durchmesser
ülle ich mit Collodium an, giefse dasselbe aber sogleich
vieder aus, wobei an den Wänden immer etwas haften
bleibt; nachdem ich noch einige Zeit habe abtropfen lassen,
uche ich durch die verschiedensten Drehungen des Cylin-

ders das Zurückgebliebene über die innere Wand glei
mäfsig zu vertheilen, was ich so lange fortsetze bis das C
lodium einigermafsen abgetrocknet ist; hierauf stelle ich d
Cylinder zum weiteren Verdunsten des Aethers hin. Di
Operation wiederhole ich je nach der Concentration d
Collodiums und der gewünschten Wanddicke der Membr
röhre: oft reicht schon eine einmalige Füllung hin. I
Wiederholung darf dann erst geschehen, wenn die Röh
eine milchigte Trübung angenommen hat. Ist der Aeth
soweit verdunstet, dafs das Collodium eine zähe Haut b
det, die röhrenförmig der innern Wand des Cylinders a
liegt, so stecke ich eine Glasröhre, die so eben in die C
lodiumröhre pafst, ungefähr 5 Millim. weit in diese hine
löse sie von dem Rande des Cylinders ab. Nach einig
Zeit hat sich die Collodiumröhre so fest an die Glasröh
angelegt, dafs erstere sich bei einigen Drehungen und g
lindem Ziehen an der Glasröhre aus dem Cylinder herau
ziehen läfst. Sanftes Hineinblasen entfernt die entstand
nen Falten. Das Ende der Collodiumröhre, welches u
die Glasröhre liegt, bestreiche ich noch mit etwas Coll
dium, um allenfallsige Zwischenräume zu verkleben. N
wird die Collodiumröhre mit destillirtem Wasser angefü
und in einen Cylinder mit Wasser hineingehängt, u
bleibt so mehrere Tage unter öfterer Erneuerung des Wa
sers in Cylinder und Röhre an einem mäfsig warmen Or
(25° — 35°) stehen. Durch das Aufbewahren in Wass
werden die letzten Antheile Aether und Alkohol ausgez
gen, wenigstens nimmt man nicht den geringsten Geru
nach diesen Stoffen mehr wahr. Die Glasröhre hat ei
Cubikcentimeter-Scale mit Zehnteluntertheilung (ähnlich w
bei Buretten), und kann 10 CC. grofs seyn. Der Nullpun
der Scale schneidet mit dem untern Rande der Glasröh
ab Die Glasröhre steckt leicht verschiebbar in eine
Korke, welcher so auf einem Cylinder (von 40 — 80 C
Inhalt) ruht, dafs die Membranröhre sich in dem Cylind
befindet und höher oder tiefer gestellt werden kann. B
einiger Uebung kann man es leicht dahin bringen, Me

branröhren von beliebigem Inhalte anzufertigen; so faſsten die meisten bei meinen Versuchen etwa 10 CC. Siehe den Apparat auf Taf. I. Fig. 12 *a* Cylinder, *b* Kork, worin die Röhre *cc* steckt; *α*) das Membranstück *β* das Glasstück der Röhre.

Ausführung der Versuche.

In die Röhre wurde in der Regel die specifisch schwerere Flüssigkeit gebracht z. B. Salzlösung, in den Cylinder die leichtere, z. B. Wasser; bei Versuchen mit Eiweiſs, befand sich dieses in der Röhre, Wasser oder Salzlösung im Cylinder. Bei den meisten Versuchen waren in dem Cylinder 60 CC., in der Röhre 10 CC., d. h. in dem Membranstück der Röhre, wobei dieses gerade angefüllt ist. Die Temperatur suchte ich dadurch auf gleicher Höhe zu erhalten, daſs ich den Cylinder in ein gröſseres Becherglas, mit Wasser gefüllt, setzte, und in diesem die Temperatur auf dem bestimmten Grade hielt. Die Temperaturangaben in dieser Abhandlung beziehen sich auf das Wasser im Becherglase. Nachdem der gefüllte Cylinder 10 Min. lang in dem Becherglase gestanden hat, um die Temperatur in beiden auszugleichen, wird die Röhre mit einer Pipette gefüllt, so daſs an den Wänden der Glasröhren keine Flüssigkeit haften bleibt und sich keine Bläschen bilden, die Röhre darauf gleich in den Cylinder gebracht und die Zeit notirt. Bei Anfang des Versuchs muſs das Niveau auſserhalb und innerhalb der Röhre gleich hoch stehen; erhebt sich im Verlaufe des Versuchs das Niveau in der Röhre, so wird diese bis zum gleichem Niveau in dem Cylinder wieder hinabgedrückt, im entgegengesetzten Falle herausgezogen. Bei Beendigung des Versuchs lese ich den Stand der Flüssigkeit in der Röhre an der CC.-Scale ab, gieſse den Inhalt der Röhre in ein Becherglas oder sonstiges Gefäſs, spüle die Röhre mehrmals nach und verwende diesen (den Inhalt der Röhre nebst dem Nachgespülten) zur Analyse. Ich kenne den Inhalt der Röhre vor dem Versuch, *die Volumzunahme bei* Beendigung des Versuchs wird

bestimmt, und das, was die Röhre an Salz u. dergl. verloren hat, finde ich durch Analyse und weifs dann, wieviel in das Wasser des Cylinders übergetreten ist. Während des Versuchs rührte ich die Flüssigkeit in dem Cylinder von Zeit zu Zeit mit der Röhre um, wodurch ich die austretenden Salztheilchen gleichmäfsiger in dem Wasser vertheilen wollte; es ist dieses Verfahren jedoch unzweckmäfsig, scheint übrigens auch nicht von wesentlichem Belang zu seyn, wie die folgenden Versuche zeigen, die zugleich auch als ein ausführliches Beispiel dienen mögen.

In der Röhre 10 CC. einer Oxalsäurelösung von 6,3 Proc ($C_2HO_4 + 2HO$) (In 100 CC. Lösung 6,3 Grm. $\overline{O}$); im Cylinder 60 CC. destillirtes Wasser; Versuchsdauer 1 Stunde; Temperatur 20° C.

1. Mit Umrühren.

In der Röhre	10 CC. Lösung mit	0,6300 Gr. $\overline{O}$
» » » nach 1 Stunde	12,2 CC. » »	0,2180 » »
Uebergetreten aus der Röhre in den Cylinder		0,4120 » »

Volumzunahme in der Röhre 2,2 CC.

2. Ohne Umrühren.

In der Röhre	10,0 CC. Lösung mit	0,6300 Gr. $\overline{O}$
» » » nach 1 Stunde	12,3 CC. » »	0,2148 » »
Uebergetreten aus der Röhre in den Cylinder		0,4152 » »

Volumzunahme 2,3 CC.

Eine Differenz von 0,003 Gr., die nicht aufserhalb der Gränzen der unvermeidlichen Fehler liegt. Dafs die Versuche mit meinem Apparate eine sehr grofse quantitative Genauigkeit gestatten, ersieht man aus dem eben mitgetheilten Versuche.

Die Bedingungen der vergleichenden Versuche. Vergleichende Untersuchungen müssen stets unter gleichen Bedingungen angestellt werden, und hinsichtlich der endosmotischen vergleichenden Versuche rechne ich zu den Bedingungen: 1) dieselbe Membran, 2) Unveränderlichkeit dersel-

ben, 3) gleiche Mengen, 4) gleiche Versuchsdauer, 5) gleiche Temperatur und 6) Aufgehobenseyn des hydrostatischen Druckes.

Ad 1. Weil man wohl selten zwei Membranen von gleicher Permeabilität finden wird, so ist man gezwungen zu Einer Versuchsreihe eine und dieselbe Membran zu verwenden.

Ad 2. Die Veränderungen, welche bei einer Membran eintreten können, sind: Veränderung der chemischen Natur der Substanz, Ablagerung von Stoffen in die Poren der Membran, und, besonders bei meinen Membranröhrchen, Veränderung des Volums der Röhre durch Zusammenziehung derselben. Was die zweite Möglichkeit betrifft, so kann man derselben vorbeugen, wenn man aus einer Versuchsreihe alle Stoffe entfernt hält, welche Niederschläge bilden z. B. Kalksalze und Oxalsäure; auch Firnifs setzt sich in den Poren ab. Die chemische Natur des Collodiummembran ist völlig unveränderlich bei den meisten Versuchsflüssigkeiten; die chemisch verändernden Stoffe kennt man aus der Chemie und hält diese fern. Mehr schon dürfte die fragliche Membran der letzten Veränderung unterworfen seyn, nämlich durch Eintrocknen; ist dieselbe jedoch auf die oben beschriebene Weise dargestellt und wird sie stets unter Wasser aufbewahrt, so dafs sie nie längere Zeit der Luft ausgesetzt ist, so hat man nichts zu befürchten. Von meinen vielen Controlversuchen will ich nur einen mittheilen, welcher sich auf eine Membran bezieht, die wenigstens fünf Wochen lang und zu sehr vielen Versuchen benutzt wurde. Es ist die Membran der Versuchreihe II.

In der Röhre 10 CC. einer verdünnten Schwefelsäure von 10 Proc. SO_3; im Cylinder 60 CC. Wasser, Versuchsdauer 1 Stunde; Temperatur 20° C.

1. No. 3 aus Versuchsreihe II.

In der Röhre	10,0 CC. Säure	mit 1,0038	Gr. SO_3
» » » nach 1 Stunde	12,3 CC. »	» 0,4013	» »
Uebergetreten *in den Cylinder* in 1 Stunde		0,6025	» »

2. Controlversuch (gegen 5 Wochen nach dem ersten Versuche).

In der Röhre	10,0 CC. Säure mit	1,0038 Gr. SO^3
» » » nach 1 Stunde	12,2 CC. » »	0,3990 » »
Uebergetreten in den Cylinder in 1 Stunde		0,6048 » »

Die Differenz von 0,0023 Gr. ist zu übersehen. Weniger günstige Resultate erhielt ich mit concentrirten Lösungen von kohlensaurem Kali; dieses wirkt chemisch verändernd auf Nitrocellulose ein; mit ihm beschliefse ich gewöhnlich die Versuchsreihe, um der Veränderung zu entgehen.

Ad 3 bis 5 habe ich nichts Weiteres hinzuzufügen. Die Bedingung 6 wird bei meinem Apparate vollständig erfüllt.

Einflufs der Concentration der Lösungen auf die Membrandiffusion.

Dutrochet, Jolly und Vierordt glaubten ihren Versuchen das Gesetz ableiten zu können, *dafs die Menge der in einer Zeiteinheit übertretenden Stoffe unter sonst gleichen Verhältnissen der Concentration proportional sey.* Ludwig wies durch genaue Versuche nach, dafs dieses Gesetz nicht existirt. Jolly und Ludwig nennen diejenige Menge Wasser, welche bei der endosmotischen Mischung an Einem Theile Salz vorübergeht »*endosmotisches Aequivalent*«. Tritt z. B. aus der Röhre in das äufsere Gefäfs 1 Gr. Salz, und aus letzterem in die Salzlösung der Röhre 4 Gr. Wasser, so ist das endosmotische Aequivalent = 4. Nach Jolly soll das endosmotische Aequivalent der Concentration der Lösung proportional seyn; Ludwig hat bewiesen, dafs dieses für Glaubersalz und Kochsalz nicht der Fall ist, und glaubt, dafs sich nirgend diese Uebereinstimmung finde. Die Versuche der genannten Forscher beziehen sich auf thierische Membranen. Wie sich dieses nun bei der Membran meines Apparates verhält, wollen wir gleich sehen, und ich glaube annehmen zu dürfen, dafs diese Versuche auch allgemein gültig sind, natürlich insofern die chemische Natur der Membran nicht von Einflufs ist.

Wir müssen nun zunächst fragen, wie verhält sich die zum Wasser übergehende Menge Salz oder Säure zur Concentration, und wie die zur Salz- oder Säurelösung gehende Wassermenge? Wir haben also zu bestimmen, wie viel Salz oder Säure in einer Zeiteinheit und unter sonst gleichen Bedingungen zum Wasser gehe und wie viel Wasser zur Lösung. Um die zum Wasser gegangenen Salz- oder Säuremengen bei den verschiedenen Concentrationen vergleichen zu können, berechne ich sie auf 10 Proc. Die Zahl für die 10-procentige Lösung soll andeuten, wie viel Salz bei dieser Dichtigkeit übertreten werde, wenn die endosmotischen Verhältnisse bei allen Concentrationen gleich seyen, wenn z. B. bei 2 Proc. 0,13 Gr. zum Wasser gehen, dann müfsten unter dieser Bedingung bei 10 Proc. $5 \times 0{,}13 = 0{,}65$ Gr. übergehen, was jedoch in Wirklichkeit nicht der Fall ist. Durch diese Vergleichung, läfst sich die Abweichung bestimmen, wie wir in den folgenden Versuchen sehen werden.

Versuchsreihe I.

Oxalsäure ($C_2HO_4 + 2HO$); in der Röhre 10 CC. Lösung; im Cylinder 60 CC. Wasser; Versuchsdauer 1 Stunde; Temperatur 20° C.

No.	Procente der Lösung.	Zu Anfang des Versuchs in der Röhre.	Nach 1 Stunde in der Röhre.	Uebergetreten zum Wasser im Cylinder.	Uebergetreten: Auf 10 Proc. berechnet.	Volumzunahme in der Röhre.	Volumzunahme: Auf 1 Gr. zum Wasser getretener Säure berechnet.	Bemerkungen.
		Membranröhre *A*.						
	Proc.	CC gr	CC gr	gr	gr	CC		
1	6,8 [1])	10 Lös. mit 0,6818 $\bar{O}$	12 Lös. mit 0,3062 $\bar{O}$	0,3756 $\bar{O}$	0,551	2,0	—	Die 6,8-procentige Lösung ist durch Verdünnung d. 13,6-procentigen entstanden.
2	13,6	10 » » 1,3636 »	12,4 » » 0,6155 »	0,7481	0,549	2,4	—	
		Membranröhre *B*.						
1	9,9	10 Lös. mit 0,9945 $\bar{O}$	12,2 Lös. mit 0,3427 $\bar{O}$	0,6518 $\bar{O}$	0,655	2,2	3,38 CC	Sämmtliche Procentzahlen sind direct bestimmt.
2	6,3	10 » » 0,6300 »	12,2 » » 0,2180 »	0,4120 »	0,654	2,2	5,34 »	
3	5,0	10 » » 0,4952 »	12,2 » » 0,1688 »	0,3264 »	0,659	2,2	6,74 »	
4	2,2	10 » » 0,2205 »	12,5 » » 0,0851 »	0,1354 »	0,635	2,5	18,46 »	
5	0,83	10 » » 0,08278 »	13,5 » » 0,03503 »	0,04775 »	0,577	3,5	73,37 »	
6	0,181	—	—	—	—	4,2	—	
7	0,061	—	—	—	—	4,5	—	
8	0,020	—	—	—	—	3,6	—	
9	0,0066	—	—	—	—	2,3	—	

Schwefelsäure (SO_3); in der Röhre 10 CC. Säure; im Cylinder 60 CC. Wasser; Versuchsdauer 1 Stunde; Temp. 20° C.

No.	Procente der Lösung.	Zu Anfang des Versuchs in der Röhre.	Nach 1 Stunde in der Röhre.	Uebergetreten zum Wasser im Cylinder.	Uebergetreten: Auf 10 Proc. berechnet.	Volumzunahme in der Röhre.	Volumzunahme: Auf 1 Gr. zum Wasser getretener Säure berechnet.	Bemerkungen.
1	13,5 [2])	10 Säure mit 1,3489 SO^3	12,8 Säurem. 0,4866 SO^3	0,8623 SO^3	0,638	2,8	4,10 CC	Auch hier sind d. Proc. bestimmt.
2	7,2	10 » » 0,7228 »	12,4 » » 0,2630 »	0,4598 »	0,636	2,4	5,22 »	

1) In 100 CC. Lösung 6,8 Gr. $\bar{O}$. 2) In 100 CC. Säure 13,5 Gr. SO^3.

Aus der Versuchsreihe I ersehen wir, dafs je geringer die Concentration ist, um so gröfser sich die Volumzunahme auf Ein Gramm der zum Wasser gegangenen Säure gestaltet, und es ist leicht einzusehen, dafs mit Abnahme der Concentration die Menge Wasser, welche sich an Einem Theile Säure vorbeibewegt, also das endosmotische Aequivalent, gröfser wird. Am besten läfst sich dieses anschaulich machen, wenn man die Gramme auf Volum berechnet wie z. B. bei der Schwefelsäure, das spec. Gewicht derselben zu 1,97 angenommen:

$$0{,}4598 \text{ Gr.} = \frac{0{,}4598}{1{,}97} = 0{,}233 \text{ CC. und}$$

$$0{,}8623 \text{ Gr.} = \frac{0{,}8623}{1{,}97} = 0{,}438 \text{ CC.}$$

Aus der Röhre ist zum Wasser übergetreten beim Versuch 1) 0,438 CC. SO_3 und beim Versuch 2) 0,233 CC. SO_3.

In die Röhre ist eingetreten beim

Versuch 1) 0,438 CC. + 2,8 CC. = 3,238 CC. Wasser
Versuch 2) 0,233 CC. + 2,4 CC. = 2,633 CC. Wasser.

Bei der Mischung ging in den Poren der Membran vorbei beim

Versuch 1) an 0,438 CC. Säure 3,238 CC. Wasser = 1 : 7,4
Versuch 2) an 0,233 CC. Säure 2,633 CC. Wasser = 1 : 11,4

(Es tritt in die Röhre ein 1) ein Volum Wasser, welches dem austretenden Schwefelsäure-Volum entspricht und 2) ein Volum Wasser, welches der Volumzunahme entspricht.)

Mit der Oxalsäure ebenso verfahren, würde sich das Obige bestätigen, dabei uns ganz enorm hohe endosmotische Aequivalente zeigen, wenn wir bei den geringen Dichtigkeiten ankämen. Tragen wir das endosmotische Aequivalent nach Ludwig's Vorgang in ein Coordinatensystem ein, so dafs eine sehr verdünnte Lösung z. B. 0,001 Proc. auf dem Anfangspunkt der Coordinaten zu liegen kommt, die Abscissen den Procentgehalt der Lösung und die Ordinaten die Gröfse des endosmotischen Aequivalents angeben, so würde die

Curve der Aequivalente sich so gestalten, dafs sie von 0,001 Proc. bis 1 Proc. sich stark der Axe näherte, von 1 Proc. bis 4 Proc. weniger stark und von 4 bis 13 Proc. nur allmählich. Die Curve für schwefelsaures Natron nach Ludwig (Pogg. Ann. Bd. 78, S. 307) hat einen ähnlichen Lauf.

Eine Erklärung für diese Erscheinungen dürfte nicht schwer zu finden seyn. Denken wir uns, eine Pore enthielte 100 Molecüle einer Lösung von 20 Proc.; es werden nun in der Pore sich 80 Molecüle Wasser zur Säurelösung hin bewegen, dagegen 20 Mol. Säure zum Wasser, und die Wassermolecüle bewegen sich schneller als die Säuremolecüle. Wären nun in einem zweiten Falle 100 Molecüle einer Lösung von 10 Proc. in dieser Pore, so würden 10 sich langsamer bewegende Säuremolecüle durch 10 sich schneller bewegende Wassermolecüle vertreten seyn. Die Pore enthält nämlich 90 Mol. Wasser und 10 Mol. Salz. Im ersten Falle bewegen sich an 1 Mol. Säure 4 Mol. Wasser vorbei, im zweiten Falle an 1 Mol. Säure 9 Mol. Wasser, und die endosmotischen Aequivalente müfsten sich zu einander verhalten wie 4:9, wenigstens dürfte dieses wahrscheinlich seyn. Bei den Schwefelsäure-Versuchen berechneten sich die Aequivalente wie folgt:

$$13{,}6 : 26{,}25 = 1 : 1{,}93,$$

gefunden wurde nur

$$7{,}4 : 11{,}4 = 1 : 1{,}55;$$

das berechnete Verhältnifs wurde nicht erreicht. Es wurde hierbei vorausgesetzt, dafs sich die Lösungen in der Pore zu einander verhalten, wie die ursprünglichen Lösungen.

Aus der Versuchsreihe geht weiter hervor, dafs die zu dem Wasser gehenden Säuremengen zwischen 12 Proc. und 4 Proc. annähernd proportional den Dichtigkeiten sind, bei geringerer Concentration aber verhältnifsmäfsig weniger zum Wasser übergeht — eine Thatsache, die darin ihre Erklärung findet, dafs die sich schneller bewegenden Wassermolecüle die Salzmolecüle in ihrer Bewegung hindern, und jemehr Wassermolecüle sich an den Salzmolecülen in der Pore vorbei bewegen, um so gröfser mufs auch diese Stö-

rung seyn, weshalb denn auch erst bei niederen Concentrationsgraden diefs entschieden hervortritt.

Diese Versuche bestätigen also die Behauptung Ludwig's, »dafs das sogenannte endosmotische Aequivalent bei gleicher Temperatur für dieselben Stoffe keine constante, sondern eine variable Gröfse darstellt«; ebenso findet auch Jolly's Satz, »dafs die Menge der in einer Zeiteinheit übertretenden Stoffe unter sonst gleichen Verhältnissen der Concentration der Lösung proportional sey«, insofern er sich auf die zum Wasser gehenden Salz- oder Säuremengen bezieht, in dem Vorgehenden seine Widerlegung.

Nun fragt sich, ob bei allen Stoffen die Verhältnisse sich so gestalten, wie bei der Oxalsäure. Ludwig fand, dafs das endosmotische Aequivalent des Kochsalzes um so gröfser wird, als die Lösung an Concentration zunimmt, und aus den Versuchen von Vierordt mit Kochsalz scheint hervorzugehen, dafs das Verhältnifs der zum Wasser gehenden Mengen weniger abnimmt als das Verhältnifs der Dichtigkeiten der Lösungen (Vierordt in Wagner's Handwörterbuch der Physiologie, Bd. III, Abth. 1, Artik. Transsudation u. s. w.). Es bezieht sich dieses natürlich auf thierische Membranen. Bei der Membran meines Apparates findet sich Aehnliches.

Salpetersaures Ammoniak hat in allen Dichtigkeiten seiner Lösung keine Volumzunahme, wenn es sich mit Wasser mischt; das endosmotische Aequivalent ist also unveränderlich, und es bewegt sich an 1 Volum Salz 1 Volum Wasser vorbei.

Ob *Chlorammonium* sich wie salpetersaures Ammoniak verhalte oder ob das endosmotische Aequivalent mit Zunahme der Concentration abnehme, läfst sich aus meinen Versuchen nicht mit Bestimmtheit beurtheilen, weil sie nicht bis zu höheren Concentrationen geführt wurden.

In der Röhre 10 CC. Lösung; im Cylinder 60 CC. Wasser; Versuchsdauer ½ Stunde; Temperatur 20° C.

	Volumzunahme der Lösung in der Röhre.
1. Lösung von 10,0 Proc. . . .	0,3 CC.
2. » » 5,0 » . . .	0,2 »
3. » » 2,5 » . . .	0,2 »
4. » » 0,5 » . . .	0,2 »

Bei *Chlorcalcium* sind die Verhältnisse eigenthümlich.

In der Röhre 10 CC. Lösung; im Cylinder 60 CC. Wasser; Versuchsdauer 1 Stunde, Temperatur 20° C.

No.	Proc. der Lösung.	Zum Wasser übergetreten in 1 Stunde.		Volumzunahme oder Abnahme der Lösung in 1 Stunde.
			auf 10 Proc. berechnet.	
1.	5,916 Proc.	0,3499 Gr.	0,592 Gr. CaCl	Das Volum in der Röhre hatte abgenommen um 0,3 CC. ungefähr
2.	8,301 »	0,4596 »	0,554 » »	Volumzunahme 0,1 CC.
3.	10,944 »	0,5901 »	0,531 » »	» 0,5 CC.
4.	14 »	—	—	» 1,1 CC.

Wir sehen hier, dafs je verdünnter die Lösung ist, um so weniger Wasser an Einem Theile Chlorcalcium vorbeigeht, und dafs mit Zunahme der Concentration die zum Wasser gehenden Mengen im umgekehrten Verhältnifs stehen. Hiefür eine Erklärung zu geben, ist bis heute nicht möglich; es müssen gröfsere Reihen Versuche erst mehr Licht in die Sache bringen. Chlormagnesium und Chlorbaryum verhalten sich ebenso.

Durchgangsfähigkeit.

Die Stoffe verhalten sich nicht alle gleich gegen die Porenwandung und gegen andere Stoffe, mit welcher sie sich mischen. Eine Säure wird z. B. von der Porenwand schwächer angezogen, als ein Salz; dagegen hat erstere gegen Wasser eine gröfsere Verwandtschaft, als ein Salz hat.

Diese Verhältnisse, welche für die Membrandiffusion von der gröfsten Wichtigkeit sind, wurden bis jetzt gänzlich vernachlässigt, und deshalb habe ich denselben eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Wenn ich durch eine Scheidewand Salzlösung und Wasser trenne, so mischen sich beide durch die Poren der Scheidewand, und die Geschwindigkeit, mit welcher dieses geschieht, ist abhängig von der Anziehung des Salzes zum Wasser und des Salzes zur Porenwand. Gesetzt das Salz *A* habe eine gröfsere Anziehung zur Porenwand als das Salz *B*, beide seyen aber in ihrer Anziehung zum Wasser gleich, so wird das Salz *A* sich schneller durch die Poren zum Wasser bewegen als *B*, und es wird in einer Zeiteinheit, bei gleicher Concentration der Lösungen und unter sonst gleichen Bedingungen, von *A* mehr zum Wasser gehen als von *B*; *A* ist also *durchgangsfähiger* wie *B*. Um auf ihre Durchgangsfähigkeit verschiedene Stoffe zu untersuchen, mufs ich die Menge derselben bestimmen, welche in einer Zeiteinheit aus gleichconcentrirten Lösungen und unter sonst gleichen Verhältnissen zum Wasser geht. Die zum Wasser übergetretene Menge ist ein Ausdruck für die *Durchgangsfähigkeit*. Diese Ausdrücke in eine Reihe zusammengestellt, lassen uns die Durchgangsfähigkeit vergleichen. Die folgenden zwei Versuche werden diefs deutlich machen und gleichzeitig auch die Art und Weise zeigen, wie die Versuche ausgeführt wurden.

In der Röhre 10 CC. Lösung von 6,3 Proc.; im Cylinder 60 CC. Wasser; Versuchsdauer 1 Stunde; Temperatur 20° C. 1. Versuch Oxalsäure. 2. Versuch Salpetersaures Ammoniak.

	cc		gr		
1. In d. Röhre	10,0	Lös. mit	0,630	$\overline{O}$	Volumzunahme.
» » » nach 1 Stunde	12,4	» »	0,261	»	
Uebergetreten zum Wasser des Cylinders			0,369	»	$2,4^{cc}$

	cc		gr		
2. In d. Röhre	10,0	Lös. mit	0,630	$N\dot{H}_4\dddot{N}$	
» » » nach 1 Stunde	10,0	» »	0,164	»	
Uebergetreten in d. Wasser d. Cylinders			0,466	»	$0,0^{cc}$

Das salpetersaure Ammoniak hat eine gröſsere Durchgangsfähigkeit als die Oxalsäure. Die Volumzunahme gestattet uns auch eine Einsicht in das Verhalten des Salzes. u. s. w. zur Porenwand. Da wo keine Volumzunahme stattfindet, ist die Anziehung des gelösten Körpers zur Porenwand gleich der Anziehung des Wassers zur Porenwand; je gröſser die Volumzunahme auf ein Theil des zum Wasser übergetretenen Stoffes ist, um so schwächer ist die Anziehung derselben zur Porenwand. Weil es schwer ist, Lösungen auf ganz gleiche Dichtigkeit zu bringen, so muſste ich mich mit einer 10 Proc. annähernden Dichtigkeit begnügen und die Resultate genau auf 10 Proc. berechnen.

Versuchsreihe II.

Membran mit 1mm dicker Wand; in der Röhre 10 CC. Lösung; im Cylinder 60 CC. Wasser; Versuchsdauer 1 Stunde; Temp. 20° C.

No.	Name des Salzes oder der Säure.	Procentgehalt der Lösung. In 100 CC. der Lösung.	In 1 Stunde in den Cylinder übergetreten.	Volumzunahme in 1 Stunde.	Zum Wasser übergetretene Menge auf 10 Proc. berechnet.	Volumzunahme auf 1 Grm. des zum Wasser übergetret. Salzes u. s. w.
		gr	gr	CC	gr	CC
1	Chlorwasserstoffsäure	10,141 ClH	0,7884 ClH	1,6	0,777	2,0
2	Salpetersäure	9,987 NO_5	0,7326 NO_5	1,6	0,734	2,2
3	Schwefelsäure	10,038 SO_3	0,6025 SO_3	2,3	0,600	3,8
4	Oxalsäure (C_2OH_4+2HO)	9,938 $\bar{O}$	0,4723 $\bar{O}$	2,2	0,475	4,7
5	Essigsäure	10,232 $\bar{A}$	0,4783 $\bar{A}$	1,8	0,467	3,8
6	Phosphorsäure (gewöhnliche)	9,251 PO_5	0,3523 PO_5	2,7	0,381	7,7
7	Salpetersaures Ammoniak	8,850 $\dot{N}H_4\overset{\cdot\cdot\cdot}{N}$	0,5954 $\dot{N}H_4\overset{\cdot\cdot\cdot}{N}$	0,0	0,673	0,0
8	Chlorammonium	9,944 NH_4Cl	0,6592 NH_4Cl	0,5	0,663	0,8
9	Schwefelsaures Ammoniak	10,124 $\dot{N}H_4\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$	0,5200 $\dot{N}H_4\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$	1,8	0,514	3,5
10	Kohlensaures Ammoniak	8,736 $\dot{N}H_4\ddot{C}$	0,4030 $\dot{N}H_4\ddot{C}$	1,7	0,461	4,2
11	Chlorammonium (No. 8)	9,944 NH_4Cl	0,6592 NH_4Cl	0,5	0,663	0,8
12	Chlorkalium	9,774 KCl	0,6218 KCl	0,6	0,636	1,0
13	Chlornatrium	9,712 NaCl	0,5924 NaCl	0,8	0,610	1,4
14	Chlorbaryum	9,582 BaCl	0,5375 BaCl	»	0,561	»
15	Chlorcalcium	10,944 CaCl	0,5901 CaCl	0,5	0,531	0,8

Versuchsreihe III.

Membranwand weit dünner wie bei II; sonst Alles wie bei II.

No.	Name des Salzes oder der Säure.	Procentgehalt der Lösung. In 100 CC. der Lösung.	In 1 Stunde in den Cylinder übergetreten.	Volumenzunahme in 1 Stunde	Zum Wasser übergetretene Menge auf 10 Proc. berechnet.	Volumzunahme auf 1 Grm. des zum Wasser übergetret. Salzes u. s. w.
		gr	gr	CC	gr	CC
1	Chlorwasserstoffsäure	9,866 ClH	0,7959 ClH	1,5	0,807	1,9
2	Salpetersäure	9,871 NO_5	0,7949 NO_5	1,6	0,805	2,0
3	Schwefelsäure	9,912 SO_3	0,7312 SO_3	2,4	0,737	3,3
4	Oxalsäure	9,945 $\bar{O}$	0,6518 $\bar{O}$	2,2	0,655	3,4
5	Essigsäure (nicht ganz genau)	10,281 $\bar{A}$	0,6349 $\bar{A}$	1,8	0,617	»
6	Salpetersaures Ammoniak	8,880 $\dot{N}H_4\overset{\cdot\cdot\cdot}{N}$	0,6944 $\dot{N}H_4\overset{\cdot\cdot\cdot}{N}$	0,0	0,782	0,0
7	Chlorammonium	9,912 NH_4Cl	0,7774 NH_4Cl	0,4	0,784	0,5
8	Schwefelsaures Ammoniak	9,979 $\dot{N}H_4\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$	0,6593 $\dot{N}H_4\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$	2,7	0,661	3,2

Versuchsreihe IV.

Membranröhrenwand dünn wie bei III; sonst Alles wie bei II. (Der Procentgehalt der Lösungen entfernt sich oft weit von 10 Procent.)

1	Chlorwasserstoffsäure	2,786 ClH	0,2262 ClH		0,812
2	Salpetersäure	5,454 NO_5	0,4450 NO_5		0,816
3	Schwefelsäure	10,720 SO_3	0,8084 SO_3		0,754
4	Oxalsäure	6,300 $\bar{O}$	0,4309 $\bar{O}$		0,682
5	Salpetersaures Ammoniak	12,320 $N\dot{H}_4\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}$	0,9840 $N\dot{H}_4\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}$		0,799
6	Chlorammonium	12,472 NH_4Cl	0,9885 NH_4Cl		0,793
7	Schwefelsaures Ammoniak	16,467 $N\dot{H}_4\dddot{S}$	1,0771 $N\dot{H}_4\dddot{S}$		0,654
8	Chlornatrium	14,470 $NaCl$	1,0987 $NaCl$		0,759
9	Schwefelsaures Natron	7,710 $\dot{N}a\dddot{S}$	0,4631 $\dot{N}a\dddot{S}$		0,601
10	Kohlensaures Kali	5,058 $\dot{K}\ddot{C}$	0,3234 $\dot{K}\ddot{C}$		0,639

Die Zahl für 10 Proc. deutet an, wie viel bei dieser Dichtigkeit, wenn in der Röhre also genau in 10 CC. Lösung 1 Gramm wäre, zum Wasser übergehen würde. In Versuchsreihe IV weicht der Procentgehalt oft sehr weit von 10 Proc. ab, und können deshalb die auf 10 Proc. berechneten Zahlen nicht als genau genommen werden; sie bestätigen trotzdem aber die bei II und III gewonnenen Resultate.

1. Zunächst sehen wir aus den Versuchsreihen und bei Vergleichung der Zahlen für 10 Proc., dafs die Dicke der Membranwand von grofsem Einflusse auf die Durchgangsfähigkeit ist, dafs mit der Dicke der Wand die Durchgangsfähigkeit im umgekehrten Verhältnifs steht.

2. Aus der Vergleichung der Volumzunahme für 1 Grm. in Reihe II und III geht hervor, dafs die Volumzunahme um so gröfser wird als die Scheidewand an Dicke zunimmt oder mit anderen Worten: das endosmotische Aequivalent nimmt mit der Dicke der Scheidewand zu.

3. Die Durchgangsfähigkeit für die verschiedenen Stoffe ist verschieden. In der Versuchsreihe II sind die Säuren nach ihrer Durchgangsfähigkeit geordnet; die Chlorwasserstoffsäure hat die gröfste, die Phosphorsäure die geringste Durchgangsfähigkeit. III und IV bestätigen dieses. Wie die Säuren, so verhalten sich auch ihre Salze (S. II 7 bis 10, III 6 bis 8 und IV 5 bis 7). Was hier für die Ammoniumsalze dargethan wurde, scheint auch für Salze mit andern Basen zu gelten. (Die phosphorsauren Salze stehen zwischen den schwefelsauren und kohlensauren und den letzteren nahe.)

Die Durchgangsfähigkeit der Salze nach der Natur ihrer Basen habe ich durch Versuche mit den Chlormetallen zu ermitteln gesucht (S. II 11 bis 15). Es ist höchst wahrscheinlich, dafs die Basen mit anderen Säuren sich ebenso verhalten werden, wie die Chlormetalle. Weniger genaue Versuche mit schwefelsauren und salpetersauren Salzen bestätigten mir dieses.

Eine Scale für die Durchgangsfähigkeit würde sich fol-

gendermaſsen gestalten, wenn von Oben nach Unten die Durchgangsfähigkeit abnimmt.

Scale für Säuren	Scale für Salze	
	nach der Natur der Säure;	nach der Natur der Base
Chlorwasserstoffsäure	Salpeters. Salze[1])	Ammoniumsalze[2])
Salpetersäure	Chlormetalle	Kaliumsalze
Schwefelsäure	Schwefels. Salze	Natriumsalze
Oxalsäure	Oxals. Salze	Magnesiumsalze(?)
Essigsäure	Essig. Salze	Baryumsalze
Phosphorsäure	Phosphors. Salze	Calciumsalze
Kohlensäure	Kohlens. Salze	

Eine Scale für die Anziehung des gelösten Körpers zur Porenwand würde sich ebenso wie die vorgehende gestalten, wenn die Anziehung von oben nach unten abnimmt, wie dieſs aus den Zahlen für die Volumzunahme auf ein Gramm in Versuchsr. II hervorgeht. Die Essigsäure muſs jedoch hier vor der Oxalsäure stehen.

Organische Stoffe. Von diesen habe ich auſser den schon früher besprochenen Säuren, noch Eiweiſs, Gummi, Zucker, Oel und Alkohol untersucht. Diese Stoffe in ihrem Verhalten gegen Wasser müſsten einer der Reihen über Durchgangsfähigkeit angereiht seyn; weil die Mengenverhältnisse jedoch nur durch das spec. Gewicht annähernd bestimmt wurden, konnten sie dort keinen Platz finden. Im Allgemeinen ging aus diesen Versuchen hervor, daſs die Durchgangsfähigkeit sich zu folgender Reihe gestaltet und von 1) nach 5) hin abnimmt: 1) Alkohol, 2) Traubenzucker, 3) Gummi und Dextrin, 4) Eiweiſs und 5) Oel (fettes).

Von Oel geht gar nichts zu Wasser; enthält das Wasser kohlensaures Kali aufgelöst, so wird dieses vom Oele auf-

1) Ich brauche wohl nicht zu bemerken, daſs diese Scale sich nur auf Salze mit derselben Basis bezieht, z. B. ist salpetersaures Kali durchgangsfähiger als kohlensaures Kali, nicht aber schwefelsaures Natron durchgangsfähiger als kohlensaures Kali.

2) Diese bezieht sich nur auf Salze mit einer Säure; z. B. ist schwefelsaures Ammoniak durchgangsfähiger als schwefelsaures Natron.

genommen, um sich mit ihm zu verseifen; vom Wasser geht indefs nichts mit zum Oele über.

Von Eiweifs geht auch nur sehr wenig zum Wasser, erleidet dabei aber eine bedeutende Volumzunahme. Das Eiweifs setzt sich in den Poren der Scheidewand ab und kann dort durch Reagentien nachgewiesen werden. Durch diese Ablagerung wird das Durchgangsvermögen geschwächt, wodurch vergleichende Reihen fast unmöglich werden.

Gummi und Dextrin stehen dem Eiweifs nahe, doch gehen schon bedeutendere Mengen von diesen bei der endosmotischen Mischung zum Wasser.

Zucker mischt sich leicht endosmotisch mit Wasser und erleidet dabei eine nicht unbedeutende Volumzunahme. Das endosmotische Aequivalent scheint mit der Concentration zuzunehmen.

Ist Alkohol und Wasser durch eine Collodiummembran getrennt, so ist der Strom von Alkohol zum Wasser um Vieles stärker als der entgegengesetzte, umgekehrt also wie bei Thiermembranen; ebenso verhalten sich Häutchen aus Bohnenhülsen und das Blatt der *Caulerpa prolifera*.

Einflufs der Wärme auf die Membrandiffusion.

Dafs die Wärme von bedeutendem Einflufs auf die endosmotische Mischung ist, das nehmen alle Forscher an; doch wissen wir fast gar nichts Näheres darüber. Meine Versuche werden wenigstens einigen Aufschlufs geben. Diese wurden auf die schon bekannte Weise bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt.

Oxalsäure, Lösuug von 6,3 Proc. ($C_2HO_4 + 2HO$). In der Röhre 10 CC. Lösung; im Cylinder 60 CC. Wasser; Versuchsdauer 1 Stunde.

1. Bei einer Temperatur von 13° C.

In der Röhre	10,0 CC. Lös. mit	0,6300	Gr. $\overline{O}$
» » » nach 1 Stunde	11,8 » » »	0,2079	» »
Uebergetreten in den Cylinder		0,4221	» »

2. Bei einer Temperatur von 20° C.

In der Röhre	10,0 CC. Lös. mit	0,6300 Gr. $\overline{O}$
» » » nach 1 Stunde	12,0 » » »	0,1896 » »
Uebergetreten in den Cylinder		0,4404 » »

3. Bei einer Temperatur von 33° C.

In der Röhre	10,0 CC. Lös. mit	0,6300 Gr. $\overline{O}$
» » » nach 1 Stunde	12,5 » » »	0,1651 » »
Uebergetreten in den Cylinder		0,4649 » »

Die zum Wasser übergetretenen Säuremengen haben mit der Temperatur zugenommen; die auf 1 Grm. berechnete Volumzunahme ist für 1 = 4,26, für 2 = 4,51 und für 3 = 5,38 CC, hat mithin auch zugenommen, woraus folgt, daſs das endosmotische Aequivalent ebenfalls mit der Temperaturzunahme gröſser wird. Im Allgemeinen geht aus diesen Versuchen hervor, daſs die endosmotische Mischung durch die Wärme befördert wird. Bei Stoffen, die sich weniger leicht mischen, wie z. B. Eiweiſs und Wasser, tritt das oben gefundene Gesetz auch weniger entschieden hervor. Versuche mit Eiweiſs unter gleichen Verhältnissen gaben bei

7°,5 C. eine Volumzunahme von 1,55 CC. und bei
20°,0 C. » » » 1,70 CC.

Geschlossene Membrane.

Ist eine Membran nach allen Seiten hin vollständig geschlossen; so finden auch dann noch Diffusionsbewegungen statt, wenn innerhalb und auſserhalb derselben mischbare Flüssigkeiten sind. Stoffe, welche sich ohne Volumveränderungen mischen, erleiden unter diesen Verhältnissen keine Störung, wohl aber jene Stoffe, bei welchen Volumveränderungen eintreten. Es sey z. B. in der Membran verdünnte Schwefelsäure, auſserhalb Wasser: der nach dem Innern der Membran gehende Strom des Wassers stöſst auf Hindernisse, und wenn die Membran keine Ausdehnung erleidet, so kann nicht mehr Wasser in die Membran eintreten als Schwefelsäure austritt. Einer meiner Versuche wird genügen uns die Verhältnisse klar zu machen.

In der Röhre 10 CC. verdünnte Schwefelsäure von 10 Proc.; im Cylinder 60 CC. Wasser; Versuchsdauer 1 Stunde; Temperatur 20° C. Der Apparat war derselbe, wie ich ihn gewöhnlich zu meinen Versuchen gebrauche; bei dem zweiten Versuche war aber die Glasröhre oben mit einem Stück Thierblase vollständig und fest verschlossen, so dafs der Strom von Aufsen nach Innen in seiner Bewegung gestört seyn mufste. Die Membranröhrenwand war 1^{mm} dick.

1. Mit freien Strömungen.

In d. Röhre . . .	$10,0^{cc}$ Säure mit	$1,0038^{gr}$ SO_3	
» » » nach 1 St.	12,3 »	» 0,4013 »	
Zum Wasser im Cylinder übergetreten		0,6025 »	$= 0,3058^{cc}$

2. Mit gestörter Strömung nach Innen.

In d. Röhre . . .	$10,0^{cc}$ Säure mit	$1,0038^{gr}$ SO_3	
» » » nach 1 St.	10,2 »	» 0,3256 »	
Zum Wasser im Cylinder übergetreten		0,6782 »	$= 0,3443^{cc}$

Im 1. Versuche trat in die Röhre ein

$$0,3058 + 2,3 = 2,6058 \text{ CC. Wasser,}$$

Im 2. Versuche trat in die Röhre ein

$$0,3443 + 0,2 = 0,5443 \text{ CC. Wasser.}$$

Die gestörte endosmotische Strömung wirkt als Druck auf die Membran, welche sich in Folge dessen ausdehnt, und, ist die Membran elastisch, in Spannung geräth. Diese Spannung wirkt auf den exosmotischen Strom zurück, wodurch derselbe verstärkt wird, weshalb dann auch im zweiten Versuche 0,076 Gr. SO_3 mehr zum Wasser gehen. Dafs der Druck des endosmotischen Stromes sehr stark ist, sah ich bei Versuchen, wo die Membranröhre mit einer Quecksilbersäule in Verbindung gesetzt wurde; die Quecksilbersäule mufste oft eine bedeutende Höhe haben, um den endosmotischen mit dem exosmotischen Strom ins Gleichgewicht zu bringen. Eiweifs, welches in einer offenen Röhre sich befindet, mit Wasser in Wechselwirkung gebracht, hebt in einer Stunde bei bedeutender Volumzunahme das spec. Gewicht des Wassers nur sehr wenig; in einer geschlossenen

Membran dagegen sehr bedeutend: im ersten Falle tritt also wenig Eiweiſs zum Wasser über, im zweiten Falle hingegen viel, weil hier der Druck der in Spannung versetzten Membran verstärkend auf den exosmotischen Strom wirkt. Für das Studium der physiologischen Erscheinungen in Thier und Pflanze sind solche Versuche von groſsem Interesse.

Elektricität. Unzweifelhaft hat die Elektricität einen Einfluſs auf die Membrandiffusion; durch Versuche ist bis jetzt freilich nichts nachgewiesen worden; nur Andeutungen finden sich in einem Versuche Fodera's. Dieser füllte die geöffnete Brusthöhle eines Kaninchens mit Eisenchloridlösung, die Bauchhöhle mit Ferrocyankaliumlösung; beide Flüssigkeiten mischten sich durch das dicke Zwerchfell hindurch nur sehr langsam, weit schneller hingegen, wenn ein schwacher elektrischer Strom durch das Zwerchfell geleitet wurde. Die Beobachtungen Wollaston's, Porret's über das Fortführen der Flüssigkeit nach der negativen Elektrode durch thierische Scheidewände ist für uns beachtenswerth. (Neuere Beobachtungen von Wiedemann in dies. Ann. Bd. 99 und Breda und Logemann, ebendaselbst Bd. 100.)

Schwere. Humboldt (Cosmos Bd. IV, S. 17) glaubt, daſs die Endosmose von dem Maaſse der Schwere und ihrer localen Vertheilung afficirt werde; bis jetzt wissen wir nichts darüber, wenn auch Fick (diese Ann. Bd. 92 »Neue Aussetzung an dem Begriffe des endosmotischen Aequivalentes) Erscheinungen beobachtet hat, die nach seiner Meinung auf einen Einfluſs der Schwere hindeuten sollen, was aber ein kleiner Irrthum zu seyn scheint. Er sah nämlich mehr Salz zum Wasser gehen, wenn das Wasser oberhalb der Scheidewand, und eine gesättigte Salzlösung unterhalb derselben war, als im umgekehrten Falle. Meine diese Sache betreffende Versuche mit einem Stück Schweineharnblase und gesättigter Lösung von schwefelsaurem Kali zeigten dasselbe, aber nur dann, wenn die Schleimhautfläche nach unten, also der Salzlösung zugekehrt war. Meine Meinung ist, daſs dieser Unterschied durch die oft zahlreichen Schleimdrüschen der Mucosa der Harnblase und die

Verschiedenwerthigkeit der beiden Schichten (Mucosa und Musculosa) in ihrer Diffusionsfähigkeit bedingt ist. Die Filtrationsversuche unter Druck von Schmidt (s. a. a. O.) sprechen ebenfalls für meine Ansicht.

Literarische Notizen.

Poggendorff's Annalen der Chemie und Physik.
Bd. 10. Magnus.
11. Fischer, Dutrochet.
78. Jolly und Ludwig.
92. Fick, Neue Ausstellung an dem Begriffe des endosmotischen Aequivalents.
94. Fick, Ueber Diffusion.
99. Schmidt, Versuche über Filtrationsgeschwindigkeit.
Wagner's Handwörterbuch der Physiologie Bd. 3, Abth. 1, Artikel: Transudation und Endosmose. (1846)
Liebig, Untersuchungen über einige Ursachen der Säftebewegung in Pflanzen und Thieren. (1848)
Schacht, Anatomie und Physiologie der Gewächse. (1856)

II. *Beiträge zur Theorie der Dämpfe;* *von Gustav Zeuner.*

Die empirische Formel, welche Regnault aus seinen Versuchen für die sogenannte Gesammtwärme der Gewichtseinheit des gesättigten Wasserdampfes ableitete, giebt bekanntlich die Wärmemenge an, welche erforderlich ist, die Gewichtseinheit Wasser von der Temperatur 0° in gesättigten Dampf von der Temperatur t zu verwandeln. Dabei mufs jedoch, und das ist wichtig zu beachten, die Masse von Anfang an fortwährend unter einem Drucke stehen, der gleich dem Drucke des zu erzeugenden Dampfes ist.

Ist sonach t die Temperatur und p die Spannung des zu erzeugenden Dampfes, so hat man sich vorzustellen, dafs die Gewichtseinheit Wasser zunächst unter constantem Drucke p von o auf t erwärmt wird, und dafs dann, gleichfalls unter constantem Drucke p die Dampferzeugung erfolgt. Ist die zum ersten Theile der Operation erforderliche Wärme q und die für den zweiten Theil r (in welchem übrigens die Temperatur constant bleibt), so ist die ganze erforderliche Wärme, die mit Q bezeichnet werde:

$$Q = q + r \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

und dieser Werth von Q ist es, für welchen Regnault die Formel:

$$606{,}5 + 0{,}305\, t$$

gegeben hat.

Bezeichnet man mit ω die specifische Wärme des Wassers *bei constantem Drucke* und zwar dem Drucke p entsprechend, dann läfst sich setzen:

$$q = \int_0^t \omega\, dt \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

Die Beziehung des Werthes ω zur Temperatur t ist *nicht* bekannt, denn der Werth, den man nach Regnault allgemein dafür annimmt, hat, wie ich an einem anderen

Orte schon aussprach [1]), nicht die angegebene, sondern eine andere, jedoch gleichfalls wichtige Bedeutung. Regnault beobachtete nämlich die Wärmemenge, die in der Gewichtseinheit Wasser bei der Temperatur t *mehr enthalten* ist, *als im Wasser von* 0°; *wenn es unter dem der Temperatur* t *entsprechenden Dampfdrucke* p *steht.*

Diese Wärmemenge ist aber nach den Grundsätzen der mechanischen Wärmetheorie *nicht* gleichbedeutend mit der Wärmemenge, die dem Wasser von 0° unter constantem Drucke p *von aufsen zuzuführen* ist, um es auf t^0 zu erwärmen, denn während der Wärmezuführung finden Volumveränderungen statt; einer Ausdehnung des Wassers unter constantem Druck entspricht eine Arbeitsverrichtung, also ein *Verschwinden* von Wärme; der Zusammenziehung entspricht eine Arbeitsaufnahme, also ein *Erzeugen* von Wärme.

Ist W die im Wasser von t^0 Temperatur und unter dem entsprechenden Dampfdrucke enthaltene Wärme, dann ist, wenn während der Wärmezuführung eine Volumenvergröfserung stattfand, die von aufsen zuzuführende Wärme q *gröfser*, als die schliefslich im Wasser enthaltene Wärme W, weil ein Theil der zugeführten Wärme in Arbeit verwandelt wurde. Findet hingegen eine Zusammenziehung statt, dann ist:

$$q < W$$

weil das Wasser äufsere Arbeit noch mit als Wärme aufgenommen hat. Tritt endlich während der Wärmezuführung *keine* Volumenveränderung ein, dann allein ist

$$q = W$$

weil alle zugeführte Wärme zur Erhöhung der innern verwendet wird.

Gewöhnlich findet nur der erste der drei Fälle statt, beim Wasser hingegen tritt bekanntlich auch der zweite Fall auf, wenn es nämlich unter dem constanten Drucke von *einer* Atmosphäre von 0° bis 3°,9 erwärmt wird. Die im Wasser von der Temperatur t unter dem entsprechen-

1) *Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie.* Freiberg 1860, S. 76.

den Dampfdrucke enthaltene Wärme W läfst sich auch darstellen durch

$$W = \int_0^t c\,dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

und hierin ist c genau der Werth, dessen Bestimmung wir Regnault verdanken.

Der Werth $c\,dt$ stellt also die Zunahme der in der Gewichtseinheit Wasser enthaltenen Wärme dar, wenn die Temperatur um dt wächst und wenn gleichzeitig der Druck, unter dem das Wasser steht, in der Weise zunimmt, wie der Druck des gesättigten Dampfes von der Temperatur t, wenn er in gesättigten Dampf von der Temperatur $t+dt$ übergeht.

Diesem entgegen bedeutet in der Formel (2) der Werth ωdt die Wärmemenge, die dem Wasser unter constantem Drucke *von aufsen zugeführt* werden mufs, um die Temperatur um dt zu erhöhen und zwar unter einem Drucke gleich der Spannung des gesättigten Dampfes von der Temperatur t.

Obgleich die vorstehenden Betrachtungen zeigen, dafs die beiden Werthe ω und c nicht gleich grofs seyn können, so sind wir doch genöthigt, die Gleichheit anzunehmen, bis der Werth ω durch Versuche ebenfalls bestimmt ist. Man weifs wenigstens, dafs die Volumveränderungen des Wassers bei dessen Erwärmung *unter atmosphärischem Drucke* sehr gering sind; macht man die sehr wahrscheinliche Annahme, dafs das sich unter andern der gewöhnlichen Pressungen ähnlich verhalte, so ergiebt sich, dafs allgemein bei Erwärmung des Wassers unter beliebigem constantem Druck die in Folge der Volumenveränderung des Wassers verschwundene resp. erzeugte Wärmemenge als ganz gering vernachlässigt werden kann, dafs also die zugeführte und die schliefslich im Wasser enthaltene Wärme vorläufig als gleich, d. h. $\omega = c$ angenommen werden darf.

Der Werth von c wächst nach Regnault so langsam mit der Temperatur, dafs man genau genug für gewöhnlich

einen constanten Mittelwerth dafür verwenden kann. Clausius nimmt für c den der Temperatur 100° entsprechenden Werth, nämlich $c = 1{,}013$, während ich in der oben erwähnten Schrift für mittlere bei Dampfmaschinen vorkommende Dampftemperaturen die empirischen Formeln:

$$q = W = -1{,}69 + 1{,}0224\,t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

und

$$\omega = c = \frac{dW}{dt} = 1{,}0224 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

in Anwendung brachte. Beide Formeln sollen auch im Folgenden benutzt werden.

In Gleichung (1) stellte Q die Wärmemenge dar, die erforderlich ist, unter den dort angegebenen Verhältnissen aus der Gewichtseinheit Wasser von 0° gesättigten Dampf von t° Temperatur zu erzeugen; der daselbst mit r bezeichnete Werth (die sogenannte latente Wärme) giebt hingegen die Wärmemenge an, welche der Gewichtseinheit Wasser von t° von aufsen zugeführt werden mufs, um unter constantem Drucke gesättigten Dampf von *gleicher* Temperatur herzustellen.

Während der Bildung des Dampfes wird nun aber der constante Druck p überwunden, sonach Arbeit verrichtet. Dieser Arbeit entspricht eine gewisse Wärmemenge, welche *verschwindet.* Erfolgte die Dampferzeugung aus Wasser von 0° unter constantem, der Dampfspannung gleichem Drucke, dann ist von der zugeführten Wärme Q schliefslich im Dampfe eine geringere Wärmemenge zurückgeblieben; bezeichnet man diese mit J, sowie die verschwundene, in Arbeit verwandelte Wärme mit L, so ist:

$$J = Q - L \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6).$$

J habe ich »*die im Dampfe enthaltene Wärmemenge*« genannt: in der Folge soll jedoch dafür die kürzere Benennung »Dampfwärme« benutzt werden.

Wurde hingegen der Dampf unter constantem, der Dampfspannung gleichem Drucke aus Wasser erzeugt, das schon im Anfang die Temperatur t des zu erzeugenden Dampfes *hatte,* dann war r die von aufsen zuzuführende Wärme.

Subtrahirt man davon die Wärmemenge L, die bei der Bildung des Dampfes in Arbeit verwandelt wird, dann ergiebt sich wieder die Wärmemenge, die im Dampfe zurückblieb oder man erfährt, wie viel mehr Wärme in der Gewichtseinheit von gesättigtem Dampf der Temperatur t enthalten ist, als im Wasser von *gleicher* Temperatur.

Diese Wärmemenge, welche mit ϱ bezeichnet werden mag, nannte ich die »innere latente Wärme«, sie findet sich also:

$$\varrho = r - L \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

und giebt in Arbeit ausgedrückt zugleich diejenige Arbeit an, die zum Theil zur Ueberwindung der Cohäsion des Wassers verwendet wurde.

Die beiden Wärmemengen J und ϱ sind von der Art der Herstellung des Dampfes *ganz unabhängig* und spielen daher in der Lehre von den Dämpfen eine wichtigere Rolle, als die Werthe von Q und r, bei deren Verwendung man immer im Auge behalten mufs, dafs der Dampf bei seiner Bildung einen constanten Druck überwinden mufste, der seiner eignen Spannung gleich ist; diese beiden Gröfsen enthalten noch die Wärmemenge, die bei der Bildung unter der genannten speciellen Voraussetzung in Arbeit verwandelt wurde.

Die beiden Gleichungen (6) und (7) geben übrigens in Verbindung mit Gleichung (1) noch die Beziehung:

$$J = \varrho + W \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8).$$

Die Wärmemenge L, die in Arbeit verwandelt wird, wenn die Dampferzeugung unter constantem, der Dampfspannung gleichem Drucke erfolgt, findet sich auf folgende Weise.

Ist w das Volumen der Gewichtseinheit Wasser und v das des gesättigten Dampfes, beide bei gleicher Temperatur genommen, so ist die Volumvergröfserung während der Dampfbildung offenbar:

$$v - w$$

und da hierbei der constante Druck p überwunden wurde, die verrichtete Arbeit:

$$p(v-w).$$

Bezeichnet ferner A das Wärmeaequivalent der Arbeitseinheit, so ist die in Arbeit verwandelte Wärme:

$$Ap(v-w)$$

oder einfacher, wenn man mit Clausius die Differenz $v-w$ mit u bezeichnet:

$$L = Apu \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (9).$$

Der Werth u ist nur eine Function der Temperatur, der sich durch die zuerst von Clausius [1]) gegebene Beziehung

$$\frac{r}{T} = Au\frac{dp}{dt} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (10),$$

in welcher T die absolute Temperatur bedeutet, bestimmen läfst.

Die Verbindung der beiden letzten Gleichungen giebt,

$$L = Apu = \frac{pr}{T\frac{dp}{dt}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (11).$$

Die rechte Seite dieser Formel enthält nur bekannte Gröfsen; die Berechnung des Ausdruckes für verschiedene Temperaturen [2]) ergab mir, dafs sich der Werth L mit sehr grofser Uebereinstimmung mit den Werthen der Gl. (11) durch die empirische Formel:

$$L = Apu = B\,\text{logn}\frac{T}{n} \quad . \; . \; . \; . \quad (12)$$

berechnen läfst, wenn man unter T die absolute Temperatur $273+t$ versteht und $B = 30{,}456$ und $n = 100$ setzt.

Die Verbindung dieser letztern Formel mit den Gl. (6) und (7) ergab ferner mit Berücksichtigung der Versuchsreihen Regnault's über die Gesammtwärme des Wasserdampfes, dafs bis auf Weiteres die Dampfwärme:

$$J = 573{,}34 + 0{,}2342\,t \quad . \; . \; . \; . \quad (13)$$

1) Diese Ann. Bd. 69, S. 508 und Bd. 97, S. 458. Grundzüge etc. S. 81.

2) Grundzüge etc. S. 88.

und die »innere latente Wärme« (zunächst nur für mittlere bei Dampfmaschinen vorkommende Temperaturen)

$$\varrho = 575{,}03 - 0{,}7882\,t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

gesetzt werden darf.

Stellt man vor, um nun zu weitern Betrachtungen überzugehen, in einem für Wärme undurchdringlichen Gefäſse befinden sich m Kilogr. Dampf und $M - m$ Kilogr. Wasser, beide von der Temperatur t, der Dampf also von der entsprechenden Spannung p, so ist, wenn überdieſs noch das Volumen der Gewichtseinheit Wasser mit w, das des Dampfes mit v und das Volumen der ganzen Masse mit V bezeichnet wird:

$$V = (M - m)\,w + mv$$
$$= Mw + m\,(v - w),$$

oder wenn, wie oben, $v - w$ kürzer mit u bezeichnet wird:

$$V = Mw + mu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15).$$

In dieser Gleichung ist M constant und w läſst sich annähernd als constant betrachten, daher folgt, wenn durch irgend eine Operation sich die Temperatur um dt, die Dampfmenge um dm ändert, die Veränderung des Volumens

$$dV = d\,(mu).$$

Steht die Masse fortwährend unter einem Drucke, der immer dem eben stattfindenden Dampfdrucke gleich ist, so läſst sich während der unendlich kleinen Ausdehnung um dV der Druck p constant annehmen und man erhält daher die dabei in Arbeit verwandelte Wärme, die mit dL bezeichnet werden mag:

$$dL = Ap\,d\,(mu) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16).$$

Während die Masse ihr Volumen ändert, also Wärme als Arbeit abgiebt oder Arbeit als Wärme aufnimmt, kann gleichzeitig ein Zu- oder Abführen von Wärme stattfinden; es fragt sich nun nach der Veränderung der in der ganzen Masse enthaltenen Wärme. Benutzt man die bisher angewandte Bezeichnung, so ist die im Wasser enthaltene Wärme:

$$(M - m)\,W,$$

die im Dampf enthaltene:

$$m J,$$

sonach die in beiden befindliche, die mit U bezeichnet werden mag:

$$U = M W + m (J - W)$$

oder mit Berücksichtigung der Gl. (8)

$$U = M W + m \varrho.$$

Verändert sich nun das Volumen der Masse um $d V$, die Dampfmenge um dm und die Temperatur um dt, so folgt durch Differentiation vorstehender Gleichung die Veränderung *der im Wasser und Dampfe enthaltenen Wärme*:

$$d U = M \frac{dW}{dt} dt + d (m \varrho)$$

oder unter Benutzung von Gl. (5)

$$dM = M c dt + d (m \varrho) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I).$$

Diese Gleichung, in welcher c genau der Werth ist, den Regnault durch Versuche bestimmt hat, gilt für alle Fälle, mag die Masse sich ausdehnen, mag sie zusammengedrückt werden, mag Wärme zu- oder abgeführt werden; sie ist daher als die Fundamentalgleichung für Dämpfe zu betrachten.

Bei ihrer Verwendung wird man, so lange die innere latente Wärme nicht genauer bekannt ist, den Werth c constant setzen und dafür den in Gl. (5) gegebenen Werth benutzen.

Die Wärmemenge ferner, die während der angenommenen Veränderung der Masse *von aufsen zuzuführen* ist und die mit $d Q$ bezeichnet werde, ist offenbar gleich der Zunahme $d U$ der inneren Wärme, *vermehrt* um die während des Vorganges in äufsere Arbeit verwandelte Wärme; bezeichnet man die letztere mit $d L$, so erhält man als eine zweite Hauptgleichung:

$$d Q = M c dt + d (m \varrho) + d L \quad . \quad . \quad . \quad (II).$$

Steht die Masse während ihrer Veränderungen unter einem äufseren Drucke, der in jedem Augenblicke dem eben stattfindenden Dampfdrucke gleich ist, dann, *aber auch nur dann* kann man für $d L$ den in Gl. (16) gegebenen

Werth $Apd(mu)$ substituiren, in jedem andern Falle mufs dL besonders bestimmt seyn. Einige der wichtigsten dieser Fälle habe ich in der oben genannten Schrift behandelt.

Die beiden Hauptgleichungen (I) und (II) lassen sich leicht auf die Form bringen, in welcher sie Clausius in diesen Annalen gegeben hat.

Nach Gl. (7) und (9) ist

$$\varrho = r - Apu.$$

Setzt man diesen Werth von ϱ in Gl. (I), so folgt:

$$dU = Mcdt + d(mr) - d(Ampu)$$

oder

$$= Mcdt + d(mr) - Amu\frac{dp}{dt}dt - Apd(mu)$$

und hieraus, wenn man noch die Gl. (10) benutzt, nach einigen leicht zu übersehenden Umformungen:

$$dU = (M-m)cdt + rdm + m\left(\left(c + \frac{dr}{dt} - \frac{r}{T}\right)dt - Apd(mu)\right).$$

Den Werth:

$$c + \frac{dr}{dt} - \frac{r}{T},$$

der nur von der Temperatur abhängt, bezeichnet Clausius [1]) mit h, unter Benutzung derselben Bezeichnung schreibt sich endlich:

$$dU = (M-m)cdt + rdm + mhdt - Apd(mu) \quad . \quad (I^a).$$

Der Vergleich dieser Gleichung mit Gl. (I) zeigt deutlich, welchen Vortheil die Einführung des Begriffs der »inneren latenten Wärme ϱ« gewährt. Für den praktischen Gebrauch ist Gl. (I) weit bequemer; ihre Ableitung erfolgt auf einem ganz elementaren Wege und überdies erkennt man an ihr sofort, dafs sie integrabel ist, eine Eigenschaft, die sehr verdeckt ist, wenn man die Gleichung in der Form I^a schreibt.

Für den speciellen Fall, dafs die Masse während ihrer Volumveränderung einen Druck überwindet, der in jedem Momente dem Dampfdrucke gleich ist, folgte ferner die *von aufsen zuführende Wärme:*

1) *Diese Annalen Bd. 79, S. 389* sowie Bd. 97, S. 458.

$$dQ = dU + Apd(mu)$$

und daher mit Benutzung von Gl. (I')

$$dQ = (M - m)cdt + rdm + mhdt \quad . \quad . \quad (II').$$

In dieser Form hat Clausius [1]) die Gleichung benutzt. Führt man den eben gegebenen Werth von h ein, so schreibt sich auch nach einfacher Umformung:

$$dQ = Mcdt + d(mr) - m\frac{r}{T}dt.$$

In dieser Form, die Clausius ebenfalls zuerst benutzte, ist die Gleichung für Lösung gewisser Probleme besonders brauchbar, natürlich nur für solche, bei denen die Voraussetzung gilt, dafs die Masse einen der Dampfspannung gleichen Druck zu überwinden hat.

Die allgemeinen Gleichungen (I) und (II) mögen nun zur Lösung eines bestimmten Problems verwendet werden. Eins der ersten Resultate, welches die mechanische Wärmetheorie ergab und dessen Richtigkeit die Versuche von Joule vollständig bestätigten, war folgendes: Verbindet man ein mit einem permanenten Gase gefülltes Gefäfs mit einem luftleeren, so finden keine Temperaturveränderungen statt, wenigstens ist am Ende nach der Ausbreitung des Gases im luftleeren Raume die Temperatur wieder die anfängliche. Es ist nun vielleicht nicht ohne Interesse zu untersuchen, »welche Erscheinungen auftreten müssen, wenn man ein mit Wasser und Dampf gefülltes Gefäfs mit einem luftleeren Raume in Verbindung bringt und wenn während des Ueberganges Wärme von aufsen weder zu- noch abgeführt wird.«

Während der Ausbreitung des Dampfes im luftleeren Raume wird keine äufsere Arbeit verrichtet; da nun auch weder Wärme zu- noch abgeführt wird, so ist offenbar die in der Masse enthaltene Wärme unverändert geblieben, sonach $dU = 0$ und nach Gl. (I)

$$Mcdt + d(m\varrho) = 0.$$

Ist im Anfange die Dampfmenge m_1 und die Temperatur t_1 und bezeichnet m_2 die Dampfmenge und t_2 die Tempera-

1) Diese Annalen Bd. 97, S. 459.

tur am Ende, so folgt ohne Weiteres durch Integration vorstehender Gleichung:

$$Mc(t_1-t_2)+m_1\varrho_1-m_2\varrho_2=0$$

und hieraus die Dampfmenge am Ende.

$$m_2=\frac{Mc(t_1-t_2)+m_1\varrho_1}{\varrho_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17).$$

Neben dieser Gleichung läfst sich noch eine zweite aufstellen. Ist V_1 das Volumen der Masse im Anfange und V_2 das Volumen am Ende, so folgt unter Beibehaltung der früheren Bezeichnung nach Gl. (15), wenn u_1 und u_2 die der Temperatur t_1 und t_2 entsprechenden Werthe von u darstellen:

$$V_1=Mw+m_1u_1$$
$$V_2=Mw+m_2u_2$$

und hieraus:

$$V_2-V_1=m_2u_2-m_1u_1$$

oder wenn man noch den Werth von m_2 aus Gl. (17) benutzt nach leichter Umformung:

$$(V_2-V_1)\frac{\varrho_2}{u_2}=Mc(t_1-t_2)+m_1u_1\left(\frac{\varrho_1}{u_1}-\frac{\varrho_2}{u_2}\right) \quad (18).$$

Da man es hier mit einer Ausdehnung zu thun hat, so ist die linke, also auch die rechte Seite dieser Gleichung positiv und da überdiefs der Werth $\frac{\varrho}{u}$ mit der Temperatur *wächst*, so ersieht man zunächst, dafs immer die Endtemperatur t_2 kleiner, als die Anfangstemperatur t_1 ist.

Verbindet man also ein mit Wasser und Dampf gefülltes Gefäfs mit einem luftleeren, so findet stets eine *Temperaturabnahme* statt.

In Gl. (18) bedeutet V_2-V_1 den Inhalt des anfänglich luftleeren Raumes; die erforderliche Gröfse desselben läfst sich sonach berechnen, wenn die Dampfmenge m_1 im Anfange, sowie die Anfangs- und Endtemperatur t_1 und t_2 gegeben sind, weil in diesem Falle sich nach Gl. (14) die innere latente Wärme ϱ_1 und ϱ_2, sowie nach Gl. (12) die Werthe u_1 und u_2 bestimmen lassen, da die den Tempe-

raturen t_1 und t_2 entsprechenden Werthe der Dampfspannungen als bekannt anzunehmen sind.

Wäre umgekehrt das Volumen des luftleeren Raumes gegeben, so giebt Gl. (18) das Mittel an die Hand die Endtemperatur t_2 zu berechnen. In diesem Falle läfst sich allerdings die Gleichung nur durch Probiren lösen, da der Werth $\frac{\varrho}{u}$ nicht in einfacher Beziehung zur Temperatur steht. Um solche und ähnliche Rechnungen zu erleichtern, habe ich in der angeführten Schrift die Werthe von $\frac{\varrho}{u}$ für verschiedene Temperaturen berechnet und tabellarisch zusammengestellt.

Dieser Werth spielt überhaupt eine wichtige Rolle, da man bei der Lösung verschiedener Probleme auf denselben stöfst; man kann ihm übrigens eine bestimmte Bedeutung unterlegen. Da nämlich u nahezu das Volumen der Gewichtseinheit Dampf ist, indem man in der Gleichung:

$$u = v - w$$

den Werth w, das Volumen der Gewichtseinheit Wasser, gegen den viel gröfsern Werth v vernachlässigen kann, so bedeutet $\frac{\varrho}{u}$ annähernd die innere latente Wärme der *Volumeneinheit* Wasserdampf, weil ϱ die der Gewichtseinheit ist.

Ferner verdient es hervorgehoben zu werden, dafs die rechte Seite der Gl. (18) nichts anders darstellt, als die Wärmemenge, »die man der Masse M (wovon m_1 dampfförmig) von der Temperatur t_1 bei *constantem Volumen* entziehen müfste, damit die Temperatur auf t_2 sinke [1]).«

Ist nun, um wieder zu unserm Fall zurückzukehren, die Endtemperatur t_2 bekannt, entweder direct gegeben oder aus Gl. (18) bestimmt, dann berechnet sich nach Gl. (17) die Dampfmenge am Ende des Versuches und der Vergleich mit der anfänglichen Dampfmenge m_1 zeigt dann, ob während des Vorgangs ein Niederschlagen von Dampf oder ein Verdampfen von Wasser stattgefunden hat.

1) Grundzüge etc. S. 145. Problem VI.

Setzt man:

$$m_2 = m_1 + \mu,$$

so repräsentirt μ, wenn es positiv auftritt, die Dampfmenge, die sich in Folge der Expansion in den luftleeren Raum *neugebildet* hat, erscheint es negativ, dann giebt es die Dampfmenge an, die sich *niedergeschlagen* hat.

Die Substitution dieses Werthes von m_2 in Gl. (17) giebt dann:

$$\mu = \frac{Mc(t_1 - t_2) - m_1(\varrho_2 - \varrho_1)}{\varrho_2}.$$

Setzt man nun für Gl. (14):

$$\varrho = \alpha - \beta t,$$

indem man die dort gegebenen Zahlenwerthe durch α und β ersetzt, so folgt aus der letzten Gleichung:

$$\mu = \left(M\frac{c}{\beta} - m_1\right)\frac{\varrho_2 - \varrho_1}{\varrho_2},$$

oder weil bis auf Weiteres $c = 1{,}0224$ und $\beta = 0{,}7882$ gesetzt werden darf:

$$\mu = (1{,}2971\,M - m_1)\frac{\varrho_2 - \varrho_1}{\varrho^2} \quad . \quad . \quad (19).$$

Da nun stets $m_1 < M$ und nach Obigem $\varrho_2 > \varrho_1$ ist, so folgt, daſs unter allen Umständen der Werth μ positiv erscheint, d. h. es findet *immer* ein Verdampfen, *nie* eine Condensation statt.

Das Problem ist hiernach vollständig gelöst; verbindet man also ein mit Wasser und Dampf gefülltes Gefäſs mit einem luftleeren, so findet eine *Temperaturabnahme* und gleichzeitig ein *Verdampfen* eines Theiles des Wassers statt. Damit das letztere möglich sey, muſs natürlich immer im Anfange eine gewisse Quantität Wasser vorhanden seyn und die vorstehenden Rechnungen gelten auch nur so lange, als man versichert seyn darf, daſs der Dampf am Ende noch im gesättigten Zustand ist.

Zugleich ist aus vorstehenden Ergebnissen zu schlieſsen, daſs, wenn im Anfange kein Wasser, sondern nur gesättigter Dampf vorhanden ist, der Dampf während seiner

Ausbreitung im luftleeren Raume in den überhitzten Zustand übergehen mufs.

Dafs gesättigter Dampf in den luftleeren Raum expandirt, sich überhitzen müsse, hat in neuester Zeit auch G. Schmidt ausgesprochen [1]).

Der Uebergang des Dampfes aus dem gesättigten in den überhitzten Zustand kann natürlich auch stattfinden, wenn im Anfange Wasser vorhanden ist, die Ausdehnung aber ein gewisses Maafs überschreitet. Die Gränze, bis wohin in diesem Falle die obigen Formeln noch gültig sind, läfst sich jedoch leicht bestimmen; sie ist nämlich dadurch bezeichnet, dafs schliefslich alles Wasser in Dampf verwandelt, also nach der bisherigen Bezeichnung:

$$m_2 = M$$

ist. Dann ergiebt sich aus Gl. (17)

$$M(ct_2 + \varrho_2) = Mct_1 + m_1 \varrho_1$$

oder:

$$M(W_2 + \varrho_2) = MW_1 + m_1 \varrho_1.$$

Da nun aber nach Gl. (8) $W_2 + \varrho_2$ nichts anderes als die Dampfwärme J_2 bedeutet, so berechnet sich

$$J_2 = W_1 + \frac{m_1}{M} \varrho \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

und hieraus dann nach Gl. (13) die Endtemperatur t_2. Dann endlich giebt Gl. (18) $V_2 - V_1$ als das Volumen des luftleeren Raumes, den man mit dem Dampf- und Wasserraume in Verbindung setzen müfste, damit schliefslich alles Wasser verdampft, der Dampf aber eben noch im gesättigten Zustande sey. Würde der Raum gröfser angenommen, als ihn vorstehende Rechnung ergiebt, dann ist der Dampf schliefslich überhitzt und für diesen Fall läfst sich der Vorgang beim heutigen Standpunkt der Wissenschaft nicht weiter verfolgen, d. h. man kann die Temperatur und Spannung des überhitzten Dampfes am Ende des Versuchs *nicht* bestimmen.

Wollte man freilich die, jedoch unzweifelhaft unzuläs-

1) Beitrag zur Mechanik der Gase. Bd. 39, S. 41 des Jahrgangs 1860 der Sitzungsberichte der kais. Academie zu Wien.

sige, Annahme machen, daſs sich die Wasserdämpfe, abgeschlossen vom Wasser selbst im gesättigten Zustande wie permanente Gase verhalten, wie das neuerdings noch von G. Schmidt (a. a. O.) geschehen ist, so wäre die Beantwortung der Frage leicht.

Dann wäre nämlich J nicht bloſs die im gesättigten Dampfe von der Temperatur t enthaltene Wärme, sondern auch die innere Wärme des überhitzten Dampfes der gleichen Temperatur, welches auch dessen Spannung wäre [1]).

Dann würde Gl. (20) auch für den letzten Fall gelten und die Temperatur t_2 ergeben, welche der überhitzte Dampf am Ende des Versuchs hat. Wäre z. B. schon anfangs nur Dampf vorhanden, also $m_1 = M$, dann würde Gl. (20) ergeben:

$$J_2 = W_1 + \varrho_1 = J_1,$$

also $t_2 = t_1$, d. h. die Temperatur würde am Ende die anfängliche seyn, wie das eben bei Gasen der Fall ist.

Schlieſslich sollen unsere obigen Formeln durch ein specielles Beispiel noch etwas näher erläutert werden. In einem Gefäſse befinden sich M Kilogr. Wasser und Dampf und zwar seyen $m_1 = 0{,}95\ M$ Kilogr. als Dampf, also 5 Proc. Wasser vorhanden. Die Temperatur sey $t_1 = 152^\circ{,}22$, also die Dampfspannung 5 Atmosphären. Durch Verbindung mit einem luftleeren Gefäſse soll die Temperatur auf $t_2 = 100^\circ$, also die Spannung auf *eine* Atmosphäre sinken.

Dann ergiebt Gl. (17) sofort die Dampfmenge am Ende, weil nach Gl. (14) $\varrho_1 = 455{,}05$ und $\varrho_2 = 496{,}21$ ist:

$$m_2 = 0{,}98\ M.$$

Es ist sonach eine Wassermenge in Dampf übergegangen, deren Gewicht $0{,}03\ M$ Kilogr. beträgt.

Da sich nach Gl. (12)

$$u_1 = 0{,}3617 \text{ und } u_2 = 1{,}6449$$

bestimmen, so folgt das Volumen der Masse im Anfange:

$$V_1 = Mw + m_1 u_1 = 0{,}3446\ M$$

am Ende:

$$V_2 = Mw + m_2 u_2 = 1{,}6130\ M$$

1) Grundzüge etc. S. 172.

und daraus ergiebt sich das Expansionsverhältnifs:

$$\frac{V_2}{V_1} = 4{,}69$$

und ferner das Verhältnifs des Inhalts des anfänglich luftleeren Gefäfses zum Inhalte des anfänglich mit Wasser und Dampf gefüllten:

$$\frac{V_2 - V_1}{V_1} = 3{,}69.$$

Hätte man hingegen verlangt, dafs schliefslich alles Wasser als Dampf, aber gesättigt, vorhanden sey, so bestimmt sich der erforderliche Inhalt des luftleeren Gefäfses auf folgende Weise:

Zuerst berechnet sich nach Gl. (20) die Dampfwärme des schliefslich vorhandenen Dampfes, weil nach Gl. (4) der der Temperatur $t_1 = 152{,}22$ entsprechende Werth von $W_1 = 153{,}94$ ist:

$$J_2 = 586{,}23$$

und diesem Werthe entspricht nach Gl. (13) die Temperatur $t_2 = 55^0{,}0$ und nach Regnaults Versuchen die Spannung von 117,47 Millimeter Quecksilbersäule oder 0,157 Atmosphären.

Das anfängliche Volumen ist, wie oben:

$$V_1 = 0{,}3446\ M.$$

Hingegen das Endvolumen, weil der der Temperatur $t_2 = 55^0$ entsprechende Werth von $u_2 = 9{,}6031$ ist:

$$V_2 = 9{,}6041\ M.$$

Daher das Expansionsverhältnifs:

$$\frac{V_2}{V_1} = 27{,}84,$$

und sonach müfste der Inhalt des anfänglich luftleeren Gefäfses 26,84 Mal so grofs seyn, als der Inhalt des mit Wasser und Dampf gefüllten, damit am Schlusse des Vorganges nur noch gesättigter Dampf vorhanden wäre.

Wäre der Inhalt des zweiten Gefäfses gröfser, so würde der Dampf in den überhitzten Zustand übergehen.

Zürich, den 12. April 1860.

III. *Ueber die Temperatur der Dämpfe, welche aus siedenden Salzlösungen aufsteigen;* *von A. Wüllner.*

In seiner Abhandlung [1]) über die Siedepunkte der Salzlösungen ist Hr. Regnault zuerst der gewöhnlichen Erklärungsweise der von Rudberg beobachteten Thatsache, dafs die Thermometer in Dämpfen, welche aus siedenden Salzlösungen entweichen, nur die Temperatur der Dämpfe anzeigen, welche aus bei gleichem Drucke siedenden Wasser emporsteigen, entgegentreten. Nach derselben sollte der Dampf im Momente seines Entstehens und so lange er in der Flüssigkeit weilte, allerdings die Temperatur der Lösung haben, und für diese Temperatur gesättigt seyn, aber dann aus der Flüssigkeit austretend sich ausdehnen, bis sein Druck dem äufsern auf der Flüssigkeit lastenden Druck gleich wäre. Diese Ausdehnung solle dann den Wärmeüberschufs verbrauchen, und dann den Dampf genau auf die Temperatur zurückführen, wo seine Spannkraft dem äufsern Drucke das Gleichgewicht hält.

Hr. Regnault hat die Thatsache, dafs das Thermometer im Dampfe einer siedenden Salzlösung stets die Temperatur des Dampfes anzeige, welcher aus reinem unter gleichem Drucke siedenden Wasser aufsteige, auf das umfangreichste bestätigt, aber als Grund dieser Erscheinung angegeben, dafs die Thermometerkugel stets von flüssigem Wasser bedeckt wird, welches ab und zu in die Flüssigkeit herabtropft. Wenn das aber der Fall ist, so ist klar, dafs man nicht die Temperatur der Dämpfe mifst, sondern die des an der Thermometerkugel siedenden Wassers. Das Wasser habe sich meist am Stiele des Thermometers niedergeschlagen und sey an die Kugel hinabgeronnen, aber selbst als die Thermometerkugel durch passend angebrachte Schirme gegen das vom Stiel hinabgelaufene Wasser geschützt sey,

1) *Comptes rendus tom. XXXIX*, Pogg. Ann. Bd. 93.

habe dieselbe nicht trocken erhalten werden können, aufser sehr nahe über der Flüssigkeit. Dort sey aber auch eine merklich höhere Temperatur beobachtet worden. Der Grund dafür aber, dafs die Dämpfe sich sobald ober der Flüssigkeit niederschlagen, sey in der grofsen Menge Flüssigkeitstropfen zu suchen, welche beim Sieden mit in die Höhe gerissen, in dem Dampfraum verdampfen und durch ihr Verdampfen die Wärme den Dämpfen entziehen; aufserdem in äufserer Abkühlung.

Hr. Regnault führt dann noch weiter aus, weshalb man nicht annehmen könne, dafs die Temperatur der Dämpfe der mit dem Thermometer beobachteten gleich sey, indem er entwickelt, dafs man in den obern Schichten der Flüssigkeit den Dämpfen nicht eine viel höhere Dichtigkeit zuschreiben könne als dem äufseren Drucke entspreche und dafs deshalb die nach der gewöhnlichen Erklärungsweise anzunehmende Ausdehnung und folgeweise Erkaltung nicht stattfinden können.

Zu diesen von Hrn. Regnault angegebenen Gründen, habe ich [1]) vor einiger Zeit noch einige hinzugefügt, indem ich den Nachweis zu liefern versuchte, dafs die Dämpfe, welche aus siedenden Salzlösungen emporsteigen, überhitzte seyn müssen; wie sich leicht aus einer nähern Betrachtung der Dampfbildung von Salzlösungen ergiebt. Ist aber der aus siedenden Salzlösungen aufsteigende Dampf nicht gesättigt für die Siedetemperatur, so kann die beobachtete niedrigere Temperatur nicht der Natur dieser Vorgänge, sondern nur störenden Umständen zuzuschreiben seyn.

Die verminderte Spannkraft des Dampfes, welche wir bei Salzlösungen beobachten, ist Folge der Anziehung, welche von den Salztheilchen auf das Wasser ausgeübt wird und welche deshalb die Dampfbildung ebenso erschwert, wie ein stärkerer auf dem Wasser lastender Druck. Deshalb erhält der in der Flüssigkeit sich bildende Dampf erst bei höherer Temperatur die Dichtigkeit und Spannung, welche in reinem Wasser der Dampf schon in niederer

1) Pogg. Ann. Bd. 103.

Temperatur erhält. Die Dichtigkeit des schon gebildeten Dampfes wird aber durch das Salz noch vermindert, wie Hr. Magnus nachgewiesen hat. Derselbe fand nämlich, dafs eine Kochsalzlösung zu siedendem Wasser gebracht, die Spannkraft des Dampfes sofort um ein bedeutendes vermindere. Sowie nun der über dem Wasser lastende Dampf in dem Barometer von dem Salze afficirt wird, so mufs auch der in der Flüssigkeit als Blase aufsteigende Dampf von den Salztheilchen angezogen werden, und selbst wenn er im Augenblicke seiner Bildung die Dichtigkeit des in siedendem Wasser gebildeten Dampfes hatte, durch die Einwirkung des Salzes verdünnt werden. Da also überhaupt aus einer Salzlösung nur Dampf sich entwickeln kann, der eine geringere Dichtigkeit besitzt als der, bei gleicher Temperatur aus reinem Wasser aufsteigende, so mufs bei gleicher Spannung der aus einer Salzlösung sich entwickelnde Dampf eine höhere Temperatur haben; es mufs also auch der Dampf einer Salzlösung bei einer Spannung von 760^{mm} eine höhere Temperatur haben, als 100^{0}.

Zu diesen Gründen, dafs der aus siedenden Salzlösungen aufsteigende Dampf überhitzter und nicht gesättigter sey, läfst sich noch ein anderer hinzufügen, aus welchem hervorgeht, dafs die gewöhnliche Erklärungsweise der Rudberg'schen Beobachtung einen vollständigen Widerspruch in sich schliefst, nämlich den, dafs eine Salzlösung leichter verdampfe als reines Wasser.

Wenn eine gegebene Menge Wasser von der Temperatur t^{0} in gesättigten Dampf von derselben Temperatur verwandelt werden soll, so mufs ihm eine bestimmte Wärmemenge zugeführt werden, welche bewirkt, dafs die Wassertheilchen aus den dem zweiten Aggregatzustande entsprechenden Abständen in die dem dritten Aggregatzustande entsprechenden Abstände gebracht werden, und welche die durch die Volumvergröfserung, welche bei der Verdampfung stattfindet, bedingte äufsere Arbeit leistet. Diese Wärmemenge ist die latente Wärme der Dämpfe, wie sie von Hrn. Regnault bestimmt ist; sie zerfällt nach dem

Gesagten in zwei Theile, deren erster dazu dient um die Cohärenz der Wassertheilchen zu überwinden, also die bei diesem Processe nothwendige innere Arbeit zu leisten. Dieser ist daher ein Maafs für die gröfsere oder geringere Leichtigkeit mit der eine Flüssigkeit verdampft. Von der beim Verdampfen latent gewordenen Wärme ist auch nur dieser wirklich in den Dampf übergegangen, da der andere Theil zu äufserer Arbeit verbraucht ist. Man kann nun diese Wärmemenge aus der innern im Dampfe enthaltenen Wärme bestimmen. Letztere besteht nämlich aus der dem Wasser zugeführten Wärme, bis es die Temperatur t^0 erhalten hatte, vermehrt um diesen Theil der Wärme, welche man dem Wasser von der Temperatur t^0 hinzuführen mufste, um es in gesättigten Dampf derselben Temperatur zu verwandeln. Bezeichnen wir diesen letztern Theil mit W, die specifische Wärme des Wassers mit c, die angewandte Menge mit m, die Siedetemperatur mit t^0 und gehen wir von dem Nullpunkt der Centesimalscale aus, so dafs U der Ueberschufs der in der Dampfmenge m enthaltenen inneren Wärme über die in der gleichen Menge Wasser von 0^0 enthaltene angiebt, so ist

$$U = W + mct$$

also

$$W = U - mct.$$

Die innere Wärme U einer Dampfmenge läfst sich nun bestimmen aus der Gesammtwärme Q, welche nothwendig ist, um eine bestimmte Quantität Wasser von 0^0 in Dampf von t^0 zu verwandeln. Diese läfst sich wiedergeben durch

$$Q = U + AF$$

wenn wir mit F die bei diesem Processe geleistete äufsere Arbeit bezeichnen und mit A den Wärmewerth der Arbeitseinheit.

Die Wärmemenge Q ist nun verschieden je nach dem Wege, auf welchem die Dampfbildung erfolgt ist, weil je nach dem verschiedenen Wege die äufsere Arbeit F und somit AF verschieden ist. U die innere Wärme des Dampfes ist aber von diesem Wege, auf welchem der Dampf

erzeugt ist, unabhängig, sie ist immer dieselbe für gesättigten Dampf bestimmter Spannung. Ist daher für irgend eine Art der Dampfbildung Q bekannt, und läſst sich AF bestimmen, so kann U ein für allemal für jede Temperatur bestimmt werden. Daraus läſst sich dann auch die Wärmemenge W berechnen, welche zu der inneren bei diesem Processe nothwendigen Arbeit verwandt ist.

Die innere Wärme U einer gegebenen Menge gesättigten Wasserdampfes von gewisser Spannung muſs nun aber nicht nur unabhängig seyn von dem Wege, auf welchem die Verdampfung vor sich gegangen ist, sie muſs auch ganz unabhängig seyn von der Flüssigkeit, aus welcher der Dampf entstanden ist, vorausgesetzt nur, daſs der Dampf reiner Wasserdampf ist und für die Temperatur, welche er besitzt, gesättigt ist. Denn die innere Wärme eines Körpers hängt nur von dem Zustande desselben ab, der durch das Volumen und den Druck, unter welchem der Körper steht, genau bestimmt ist; die innere Wärme ist nur eine Function des Volumens und des Druckes, oder beim gesättigten Wasserdampf sogar nur des Druckes. Wollte man daher annehmen, daſs gesättigter Dampf, je nachdem er aus reinem Wasser entstanden ist oder aus nicht reinem sich gebildet hat, eine verschiedene innere Wärme besitze, so müſste man auch annehmen, daſs der Dampf jenachdem ein ganz anderer Körper sey, eine Annahme, welche gewiſs Niemand machen wird.

Wenn nun nach der gewöhnlichen Erklärungsweise der von Rudberg beobachteten Thatsache angenommen wird, daſs der aus siedenden Salzlösungen entweichende Dampf im Momente der Entbindung für die Siedetemperatur gesättigt sey, so muſs dann auch der Dampf genau die innere Wärme besitzen, welche der aus reinem Wasser bei gleicher Spannung gebildete Dampf besitzt. Läſst man nun aus einer Lösung ein Kilogramm Wasser verdampfen und berechnet unter obiger Voraussetzung, daſs der gebildete Dampf für die Siedetemperatur gesättigt sey, aus der innern Wärme U des Dampfes der Siedetemperatur und der

specifischen Wärme der Lösung die Wärmemenge W, welche nothwendig ist, um die innere Arbeit bei der Verdampfung zu leisten, so findet sich bei einer Reihe von Lösungen, bei welchen alle zu dieser Rechnung erforderlichen Daten vorliegen, W kleiner als dieses für reines bei der gleichen Temperatur siedendes Wasser der Fall ist. Daraus würde dann folgen, dafs um ein Kilogramm Wasser von der Temperatur t^0 in Dampf von derselben Temperatur zu verwandeln, eine geringere innere Arbeit zu leisten ist, wenn man das Wasser aus einer Salzlösung verdampfen läfst, als wenn man den Dampf aus reinem Wasser darstellt; obwohl in dem ersten Falle aufser der Cohärenz der Wassertheile noch die anziehende Kraft der Salztheile zu überwinden ist. Einige Zahlen sollen dieses belegen.

In dem vortrefflichen Schriftchen »Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie von Dr. G. Zeuner, Freiberg 1860« sind die Werthe für die innere Wärme U eines Kilogramm Wasserdampf mit Zugrundelegung der Regnault'schen Zahlen für die latente Wärme des Wasserdampfes berechnet und in einer Tabelle zusammengestellt. Ebenso sind die Werthe für W aus

$$W = R - AF$$

berechnet und zusammengestellt, worin R die latente Wärme des Dampfes nach den Beobachtungen des Hrn. Regnault und daraus nach einer Näherungsformel des Hrn. Clausius

$$R = 607 - 0{,}708\ t$$

berechnet ist. AF ist der Theil dieser latenten Wärme, welcher zu der bei diesem Processe nothwendigen äufsern Arbeit verwandt ist. Ueber die Berechnung dieses Werthes mag auf das angegebene Werk verwiesen werden.

Eine Kochsalzlösung, welche auf 100 Theile Wasser 32,6 Theile Salz enthält, siedet nach Legrand's Bestimmungen bei 106°,45 C. Soll ein Kilogrm. Wasser aus einer solchen siedenden Lösung in Dampf verwandelt werden, so mufs zunächst 1,326 Kilogrm. der Lösung bis auf 106°,45 C. erwärmt werden. Nun ist die gesammte innere Wärme eines Kilogramms bei 106°,45 C. gesättigten Wasserdampfes

$$U = 598{,}31 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Die specifische Wärme einer solchen Kochsalzlösung ist nach Hrn. Person [1])

$$C = 0{,}7852.$$

Berechnen wir nun W aus

$$W = U - mct$$

$$W = 598{,}31 - 1{,}326 \,.\, 0{,}7852 \,.\, 106{,}45$$
$$= 598{,}31 - 110{,}89 = 487{,}42.$$

Um ein Kilogramm reines Wasser von der Temperatur 106°,45 C. in gesättigten Dampf dieser Temperatur zu verwandeln, ist nach den Tabellen des Hrn. Zeuner

$$W = 490{,}89$$

Differenz = 3,47 Wärmeeinheiten,

welche das Wasser mehr verbrauchte.

Für eine Lösung desselben Salzes, welche 16,3 Theile Salz auf 100 Wasser enthält, ist

die Siedetemperatur $t = 102{,}8$ nach Legrand
die specifische Wärme $c = 0{,}8721$ nach Person
$m = 1{,}163$

Für die Temperatur 102°,8 $U = 597{,}39$ nach Zeuner

$$W = 597{,}39 - 1{,}163 \,.\, 0{,}8721 \,.\, 102{,}8 = 493{,}13,$$

dagegen für reines Wasser $W = 493{,}73$

$\Delta = 0{,}6$ Wärmeeinheiten,

welche das Wasser mehr verbrauchen würde.

Für eine Lösung von phosphorsaurem Natron, welche 20 Theile Salz auf 100 Wasser enthält, ist

$$t = 100°{,}9$$
$$c = 0{,}9364$$
$$m = 1{,}20.$$

Für $t = 100°{,}9$ ist $U = 597{,}03$.

$$W = 597{,}03 - 1{,}20 \,.\, 0{,}9364 \,.\, 100{,}9 = 483{,}65,$$

während für reines Wasser bei $t = 100{,}9$ $W = 495{,}23$

$$\Delta = 11{,}58.$$

Bei einer Lösung, welche 27,5 Theile Chlorcalcium auf 100 Theile Wasser enthält, ist

1) *Annales de chim. et de phys. Ser. III, T. XXXIII.*

$t = 103,5$ nach **Legrand**
$c = 0,8587$ nach **Person**
$m = 1,275$.

Für $t = 103,5$ ist $U = 597,49$.

Also $W = 597,49 - 1,275 . 0,8587 . 103,5 = 484,16$, während wiederum für reines Wasser nach den Tabellen des Hrn. **Zeuner**

$W = 493,63$
$\Delta = 9,47$ Wärmeeinheiten,

welche für Wasser mehr nothwendig wären.

Eine Lösung, welche auf 100 Wasser 20 Theile salpetersaures Natron enthält, zeigt nach **Legrand** den Siedepunkt

$t = 102°,5$
$c = 0,8682$ (**Person**)
$m = 1,20$.

Für $t = 102°,5$ ist $U = 597,34$.

Daraus

$$W = 597,34 - 1,20 . 0,8682 . 102,5 = 490,62.$$

Für reines Wasser hingegen ist

$W = 294,94$
$\Delta = 3,42$ Wärmeeinheiten.

Eine Lösung von salpetersaurem Kali, welche 20 Theile Salz auf 100 Wasser enthält, siedet bei

$t = 101°,86$ (**Legrand**)
$c = 0,8542$ (**Person**)
$m = 1,20$.

Für $t = 101°,86$ ist $U = 597,24$.

Darnach

$$W = 597,24 - 1,20 . 0,8542 . 101,86 = 492,84.$$

Dagegen ist für reines Wasser bei $t = 101,86$

$W = 494,59$
$\Delta = 1,75$ Wärmeeinheiten,

welche mehr nothwendig waren um die innere Arbeit bei Wasser zu leisten, welches bei 101,86 C. siedet als bei einer gleichen Siedepunkt besitzenden Lösung von Kalisalpeter, wenn 1 Kilogr. Wasser in Dampf verwandelt werden soll.

Diese Zahlen werden die vorhin ausgesprochene Behauptung belegen, dafs man mit der Annahme, dafs die aus siedenden Salzlösungen entweichenden Dämpfe gesättigt seyen, zu der Folgerung geführt werde, es bedürfe einer geringeren inneren Arbeit um Wasserdampf aus Salzlösungen zu entwickeln als aus reinem Wasser. Sollten sich die Zahlen in andern Fällen anders stellen (ich habe nur diese vergleichen können, da von anderen Salzlösungen die specifischen Wärmen nicht bekannt sind) so würde doch aus diesen Fällen schon die Unstatthaftigkeit der Annahme erfolgen, dafs die Dämpfe gesättigt seyen, denn führt eine Hypothese in einzelnen Fällen zu Widersprüchen, so ist sie zu verwerfen. Damit fällt dann aber auch sofort die gewöhnliche Erklärungsweise der von Rudberg beobachteten Erscheinung. Denn wenn die Dämpfe im Momente ihrer Entbindung aus der Flüssigkeit nicht die Dichtigkeit besitzen, welche der Siedetemperatur entspricht, so kann auch keine Ausdehnung nach dem Entsteigen aus der Flüssigkeit stattfinden und den Temperatur-Ueberschufs über 100° verbrauchen, sondern die höhere Temperatur, welche die Dämpfe in der Lösung besitzen und besitzen müssen um die Spannkraft 760^{mm} zu zeigen, kann nur, wie Hr. Regnault zuerst behauptet hat, durch äufsere störende Umstände erniedrigt werden.

Dieser Beweis scheint mir so bindend zu seyn, dafs es kaum eines weitern experimentellen Beleges bedarf. Derselbe kann jedoch leicht erhalten werden und liegt eigentlich schon in meinen Versuchen über die Spannkraft des Wasserdampfes aus wässerigen Salzlösungen vor. Wenn nämlich die Dämpfe im Augenblicke ihrer Entwicklung Dichtigkeit und Spannung besitzen, welche der Siedetemperatur der Lösung zukommen, aber dann aus der Flüssigkeit austretend sich ausdehnen, bis ihr Druck und damit die Temperatur dem Dampfe, dessen Spannung dem äufseren Drucke gleich ist, entspricht; so ist klar, dafs eine solche Spannungsverminderung in einem geschlossenen Raume, dessen Temperatur gleich der der Lösung ist, nicht eintreten kann.

Würde man daher eine Salzlösung in einem Barometer zum Sieden bringen, welches sich in einem Oelbade befindet, so müfste man eine ganz andere Siedetemperatur, eine viel niedrigere, beobachten als in freier Luft.

Ja mehr noch; in der Weise untersucht, wie ich die Spannkräfte der Dämpfe von Salzlösungen gemessen habe, dürften die Dämpfe durchaus keine andere Spannkraft zeigen, als die Dämpfe aus reinem Wasser. Denn die Dampfräume der Barometer, in welchen die Dämpfe erzeugt wurden, befanden sich in dem Wasserbade, welches die Lösungen erwärmte, hatten also mit letztern genau dieselbe Temperatur. Wenn nun die Dämpfe im Momente ihrer Entbindung gleiche Dichtigkeit und Spannung besessen hätten mit dem Dampfe, welcher bei gleicher Temperatur aus dem reinen Wasser emporstieg, so hätten sie dieselbe auch behalten müssen, da eine Ausdehnung und Abkühlung durchaus nicht stattfinden konnte. Die Dämpfe hätten also unter diesen Umständen stets die gleiche Spannung mit dem Dampfe aus reinem Wasser, also auch bei 100 die Spannung 760^{mm} zeigen müssen. Die Versuche bewiesen aber das Gegentheil; ja in zwei Fällen (bei Kochsalz und Chlorkalium) stimmten die nach meinen Formeln berechneten Siedepunkte mit den von Legrand beobachteten überein. In zwei anderen Fällen, wo diefs nicht geschah, bei Kali- und Natron-Salpeter, schien überhaupt das Verhalten des Salzes in höhern Temperaturen ein anderes zu werden.

Damit beschäftigt die Spannkräfte der Salzlösungen in höheren Temperaturen zu verfolgen, hoffe ich auch den letzten Theil des Beweises noch beizubringen, nämlich den, dafs in der angegebenen Weise untersucht, die Spannung von 760^{mm} den aus den Salzlösungen entweichenden Dämpfen erst bei der Temperatur zukommt, welche Legrand als Siedetemperaturen beobachtet hat.

Marburg, den 14. März 1860.

IV. *Das magnetische Verhalten der verschiedenen Glimmer und seine Beziehung zum optischen Verhalten derselben; von Plücker.*

Hr. von Senarmont hat die interessante Thatsache beobachtet, dafs gewisse Salze, die isomorph und von analoger chemischer Zusammensetzung sind, sich in optischer Hinsicht verschiedenartig verhalten. Wenn zwei solche Salze, zum Beispiel in geraden rhombischen Säulen krystallisiren, so liegen die jedesmaligen beiden optischen Axen in zwei verschiedenen der drei auf einander senkrechten Hauptschnitte. Zwei solche Salze krystallisiren in allen möglichen Proportionen zusammen, wobei die Krystallform immer dieselbe bleibt. Wenn wir von einer Lösung eines der beiden Salze ausgehen und dieser immer neue Mengen des andern Salzes zusetzen, so schiefsen Krystalle an, die, in analogen Proportionen als die Lösungen, beide Salze gemengt enthalten. Die optischen Eigenschaften dieser Salzgemenge liegen, in Folge einer Art von Compensation, in der Mitte zwischen den optischen Eigenschaften des ersten und des zweiten Salzes, so dafs, während bei dem ursprünglichen Salze, die Axen in einem der Hauptschnitte der Grundform einen gröfseren (spitzen oder stumpfen) Winkel bilden, dieser Winkel in Folge der zunehmenden Beimengung des zweiten Salzes, immer mehr abnimmt, dann indem die beiden Axen in ihre gemeinschaftliche Mittellinie zusammenfallen, verschwindet und endlich wieder sich in einer Ebene, die auf der frühern senkrecht ist, öffnet und in dieser Ebene, dem Axenwinkel des zweiten Salzes sich annähernd, zu wachsen fortfährt. Gerade dasselbe optische Verhalten, welches Hr. v. Senarmont an künstlich dargestellten Krystallen nachwies, zeigen die verschiedenen, in der Natur sich fertig vorfindenden Glimmerarten. Er fand bestätigt, was Hr. Silliman früher schon beobachtet hatte, dafs beim Glimmer die Ebene der beiden optischen Axen, die immer auf der

Spaltungsfläche senkrecht ist, bald durch die lange, bald durch die kurze Diagonale der Grundform geht und dafs, in gewissen Uebergangsfällen, die beiden Axen wo nicht ganz doch sehr nahe zusammenfallen. Hiernach gelangt er zu dem Schlusse, dafs die verschiedenen Glimmer in verschiedenen Proportionen aus zwei zusammenkrystallisirten Normal-Glimmer gemengt sind. Für diese Normal-Glimmer sind dann diejenigen zu nehmen, deren optische Axen in den beiden verschiedenen Hauptschnitten den gröfsten Winkel einschliefsen und wenn es wirklich ein-axigen Glimmer giebt, so ist dieses blofs Folge einer zufälligen Proportion der relativen Mengen der beiden Normal-Glimmer.

Unter den 33 von Hrn. von Senarmont untersuchten Glimmer, deren optische Axen mit den *langen* Diagonalen der Basis in einerlei Ebene liegen, befinden sich 5, bei welchen der scheinbare Winkel dieser Axen 4° nicht übersteigt, dann steigt dieser Axenwinkel plötzlich auf 57 bis 58° und wächst dann stufenweise bis 76 bis 77°. Unter den 25 untersuchten Glimmer der andern Art, wo die optischen Axen mit den kurzen Diagonalen der Basis in derselben Ebene liegen, befinden sich ebenfalls 5, in welchen der Winkel dieser Axen 4° nicht übersteigt; in einem Falle beträgt er 15° und wächst dann stufenweise von 44° bis 72 — 73° [1]).

Sobald ich von der Abhandlung des Hrn. v. Senarmont Kenntnifs erhielt, schien es mir, vom theoretischen Standpunkte aus, von besonderem Interesse, durch den Versuch festzustellen, ob neben dem verschiedenen *optischen* Verhalten der Glimmer auch ein verschiedenes *magnetisches* Verhalten derselben stattfindet, und in welcher Beziehung das beiderseitige verschiedene Verhalten zu einander steht.

Die Versuche, die ich zur Zeit unserer gemeinschaftlichen magnetisch-optischen Bestimmungen mit Prof. Beer machte, erstreckten sich namentlich auch auf Seignette-Salz

1) *Observations sur les propriétés optiques des micas et sur leur forme cristalline. Par M. H. de Senarmont. Annales de Chimie et Physique, Ser. III, T. XXXIV, p.* 170 (1852).

und dem entsprechenden Salze, in welchem das Kali durch Ammoniak vertreten ist, so wie insbesondere auch auf die Gemenge beider Salze, führten aber lediglich nur zur Bestätigung der von Hrn. v. Senarmont erhaltenen optischen Resultate, so weit diese im Eingange dieser Abhandlung festgestellt worden sind. Bei diesen Salzen, deren optisches Verhalten durch die starke Dispension der optischen Axen noch complicirt wird, ist die magnetische Axenwirkung sehr schwach. Diese ist aber sehr ausgesprochen beim Glimmer, der in die Reihe derjenigen paramagnetischen Krystalle gehört, bei welchen ich zuerst die eigenthümliche Einwirkung des Magneten beobachtet hatte. Ich hatte nämlich beobachtet, dafs eine kleine Glimmerscheibe von beliebiger Begränzung, an einem Coconfaden horizontal zwischen den beiden (hinlänglich von einander entfernten) Polspitzen eines starken Elektromagneten aufgehängt, sich mit Entschiedenheit so einstellte, dafs die Ebene der beiden optischen Axen die äquatoriale Richtung annahm, was ich bei meiner damaligen, rein empirischen, Auffassungweise, als eine Abstofsung der beiden optischen Axen durch den Magneten bezeichnete. Der untersuchte Glimmer war aus schönen durchsichtigen, quadratischen Tafeln von 25 bis 30^{ctm} Seitenlänge genommen und stammte, wahrscheinlich siberischen Ursprungs, aus Wien, wo er im Jahr 1836 pfundweise zu kaufen war. Diese Tafeln zeigten keine Spur der Krystallform, über welche die Bestimmung der optischen Axen den einzigen unvollkommnen Anhaltspunkt gab. Durch den Magneten läfst sich hiernach bei der fraglichen Glimmerart die Ebene der optischen Axen bestimmen aber es bleibt unbestimmt, ob diese Ebene durch die kurze oder lange Diagonale der Grundform geht. Neuerdings erst erhielt ich durch die Freundlichkeit des Hrn. v. Senarmont sieben verschiedenartige, bereits optisch bestimmte Glimmer mit deutlich ausgesprochener Krystallform, die mir gestatteten die frühern Untersuchungen wieder aufzunehmen. Zu diesen kamen nachträglich noch mehrere andere hinzu.

Das erste bei allen Glimmerarten (ich untersuchte zu-

nächst solche, deren optische Axen einen gröfseren Winkel bildeten) bestätigte Resultat bestand darin, dafs, bei horizontaler Aufhängung einer Glimmerscheibe, die Ebene der optischen Axen sich *immer* äquatorial stellt, *gleichviel ob diese Ebene durch die kurze oder lange Diagonale der Basis der Grundform geht.*

Einer der untersuchten Glimmer, bräunlich gelb und gut durchsichtig, bildete eine rhombische Tafel von 33^{mm} Seitenlänge, deren lange und kurze Diagonale mit den bezüglichen Diagonalen der Grundform zusammenfielen. Der Winkel der beiden optischen Axen war ein gröfserer und die Ebene derselben ging durch die *lange* Diagonale. Aus dieser Tafel wurde ein kleineres Rechteck geschnitten, das seine gröfsere Dimension nach den langen Diagonalen hatte. Dieses Rechteck wurde horizontal zwischen den Polspitzen aufgehängt, es bewies sich, wie aller Glimmer, paramagnetisch und stellte sich mit seiner Längenrichtung, also der äufseren Form entgegen, äquatorial. Also Abstofsung durch den Magneten desjenigen Hauptschnittes, der auf der Spaltungsfläche senkrecht steht und die lange Diagonale enthält.

Eine natürliche, für das Auge regelmäfsige, sechsseitige Glimmertafel von 10^{mm} Seitenlänge stellte sich, horizontal zwischen den Polen aufgehängt, mit einer ihrer drei Diagonalen äquatorial. Diese Diagonale war hiernach nothwendig die kurze Diagonale der Grundform, weil einerseits eine solche sechsseitige Platte aus dem Verschwinden der spitzen Kanten der rhombischen Säule der Grundform sich ableitet und folglich die kurze Diagonale zwei gegenüberliegende Eckpunkte der sechsseitigen Tafel verbindet, während die lange Diagonale, die auf ihr senkrecht steht, durch die Mitten zweier gegenüberliegenden Seiten der Tafel geht; und andrerseits, nach den Gesetzen der magnetischen Axenwirkung, bei Aufhängung nach der Säulenaxe, *eine* der beiden Diagonalen der Grundform sich äquatorial stellen mufs, während die jedesmalige andere sich axial stellt. Durch dieselbe Diagonale der sechsseitigen Tafel, die sich äquatorial stellte, ging auch die, auf derselben senkrechte, Ebene der

optischen Axen eine neue Bestätigung, daſs diese Diagonale die *kurze* Diagonale der Grundform ist. Die Tafel in ihrer ganzen Dicke war undurchsichtig. Bei abgelösten dünnen Blättchen, die durchsichtig und im durchgehenden Lichte schön hellroth waren, lieſs sich das optische Verhalten mit Sicherheit bestimmen. Es wird also der auf der Platte senkrechte, durch die *lange* Diagonale gehende Hauptschnitt nicht, wie im vorigen Falle von dem Magneten abgestoſsen, sondern angezogen, dem entsprechend, daſs die Ebene der beiden optischen Axen nicht mehr in diesen Hauptschnitt fällt, sondern auf demselben senkrecht steht.

Noch bei *vier* anderen der untersuchten Glimmer ging die Ebene der optischen Axen durch die *kurze* Diagonale der Grundform; dieselbe Diagonale richtete sich, bei horizontaler Aufhängung zwischen den Polspitzen, auch gegen den Magnetismus der Form, äquatorial. Der erste derselben von unbekanntem Ursprunge, war durchsichtig und grünlich. Der zweite stammte vom Baical-See in Sibirien und die beiden optischen Axen bildeten einen Winkel von 32°. Der dritte Glimmer, in dünnern Blättchen schön durchsichtig und von gelblicher Farbe, war aus Schottland. Er bildete eine abgeleitete rhomboïdische Säule, deren zwei Seitenflächen Spaltungsflächen waren, während die beiden übrigen gegenüberstehende Randkanten der Grundform fortgenommen hatten. Die beiden Endflächen der abgeleiteten Säule waren nicht vollständig ausgebildet, entsprachen aber denjenigen beiden Seitenflächen der Grundform, welche nach der Entkantung noch übrig geblieben waren. Die Ebene der optischen Axen, senkrecht auf denjenigen Seitenflächen der abgeleiteten Säule, welche Spaltungsflächen sind, bildete mit den Seitenkanten dieser Säule, die zugleich Randkanten der Grundform sind, Winkel von 60° und geht darum durch die *kurze* Diagonale. Der vierte Glimmer bestand aus schönen Tafeln, mit einer in ihrer ganzen Länge vollständig ausgebildeten Seitenfläche; wenn es nicht selbst sibirischer Glimmer war, so hatte er wenigstens ganz das Ansehen desselben.

Ein Glimmer der andern Art, von unbekanntem Fundorte, bei welchem der scheinbare Winkel der optischen Axen 60° betrug, stellte sich mit der durch die *lange* Diagonale gehenden Ebene dieser Axen, wie in dem frühern Falle äquatorial. Ein entschiedenes Bestreben, dieselbe Stellung gegen die äufsere Form und die Torsion anzunehmen, wurde bei einem zweiten, von Hrn. v. Senarmont bereits bestimmten, Glimmer dieser Art beobachtet, bei welchem der Winkel der beiden optischen Axen *sehr klein* war.

Aus einer schönen durchsichtigen Tafel *optisch einaxigen Glimmers* von gelblicher Färbung wurde eine Scheibe von etwa 14mm Durchmesser und 1mm Dicke hergestellt und an einem einzelnen Coconfaden zwischen den Polspitzen horizontal aufgehängt. Eine Richtung der Scheibe wurde nicht bemerkt, sie folgte lediglich der Torsion des Fadens. *Optisch einaxiger Glimmer verhielt sich auch in magnetischer Hinsicht einaxig.*

Glimmerplatten stellen sich, *verical* zwischen den Polspitzen aufgehängt, in Folge ihres Paramagnetismus immer axial. Um zu entscheiden, ob diese Stellung lediglich von der äufsern Form bedingt wird, oder ob dabei zugleich auch die magnetische Axenwirkung im Spiele ist, mufste eine Säule aufgefunden oder künstlich hergestellt werden, in welcher die Dimension nach der Axe (der Grundform) die vorherrschende war. Es gelang mir lange nur eine solche sechsseitige Säule von *undurchsichtigem* Glimmer aufzufinden. Diese Säule 9mm hoch und 5mm dick wurde zuerst vertical aufgehängt und stellte sich dabei mit einer Diagonale der beiden sechseckigen Begränzungsflächen, also mit den kurzen Diagonalen der Grundform, entschieden axial. Horizontal aufgehängt stellte sie sich, bei jeder Drehung um ihre Axe, insbesondere auch wenn jede der beiden Diagonalen der Grundform nach einander senkrecht war, mit der Axe äquatorial und zwar gegen die äufsere Form. Es folgt hieraus, dafs die drei Axen der gröfsten, mittlern und kleinsten Induction bezüglich in die kurze Diagonale, die lange Diagonale und die Säulenaxe fallen und mithin die *beiden* magnetischen Axen (nach welchen aufgehängt der

Krystall sich wie eine amorphe paramagnetische Masse verhält) in den durch die Säulenaxe und die kurze Diagonale der Basis gehenden Hauptschnitt. Ganz ebenso verhielt sich eine gröfsere Säule von norwegischem Magnesia-Glimmer.

Wir könnten uns vielleicht für berechtigt halten, die optischen Axen unseres undurchsichtigen Glimmers (das Wort verliert auch bei undurchsichtigen Körpern seine Bedeutung nicht ganz) in der Ebene der langen Diagonalen, die sich bei horizontaler Aufhängung der Säule äquatorial stellt, anzunehmen. Dann würden, zugleich mit Rücksicht darauf, dafs Glimmer ein negativer optisch-zweiaxiger Krystall ist, die Ebenen der optischen und magnetischen Axen auf einander senkrecht stehen, die Durchschnittslinie beider Ebenen würde die Axe der gröfsten optischen Elasticität und der kleinsten magnetischen Induction seyn, die Axe der kleinsten optischen Elasticität würde auf der Axe der mittleren magnetischen Induction, und die Axe der mittleren optischen Elasticität auf der Axe der gröfsten magnetischen Induction senkrecht stehen.

Bei der verschiedenen chemischen Zusammensetzung der Glimmer würde es aber jedenfalls mifslich seyn, das magnetische Verhalten, so weit es sich aus der horizontalen Aufhängung der undurchsichtigen Glimmersäule allein ergiebt, ohne Weiteres auf alle durchsichtigen Glimmer zu übertragen. Darum schien es geboten, eine allgemeine Folgerung erst dann zu ziehen, nachdem auch durchsichtiger Glimmer derselben directen Prüfung unterworfen worden war. Hierzu eignete sich der früher schon erwähnte Krystall schottischen Ursprungs, der die äufsere Form einer rhomboïdischen Säule hatte. Die Länge dieser Säule betrug beiläufig 30^{mm}, ihre Dicke senkrecht gegen die Spaltungsflächen, die zugleich Seitenflächen der natürlichen Säule waren, 8^{mm} und die Breite dieser Seitenflächen etwa das Doppelte. Die Säule wurde senkrecht gegen die Spaltungsflächen in den Schraubstock eingeklemmt und es gelang durch Feilstriche, die behutsam nach der Richtung der Seitenkanten geführt wurden, aus ihr zunächst eine rechtwink-

lige Säule mit unveränderter Kantenrichtung herzustellen, die fortwährend durch die früheren Spaltungsflächen, deren Abstand 8^{mm} betrug, begränzt wurde, während der Abstand der beiden angefeilten neuen Seitenflächen nur 6^{mm},5 betrug. Diese Säule wurde, ihrer Länge nach, vertical zwischen den Polspitzen aufgehängt und stellte sich dabei sehr entschieden mit der Spaltungsfläche axial, also mit der darauf senkrechten Säulenaxe der Grundform äquatorial. Bei dieser Aufhängung war keine der drei Hauptaxen magnetischer Induction vertical, die Aufhängungsaxe bildete mit der langen Diagonalen der Basis der Grundform einen Winkel von 30° mit der kurzen Diagonalen einen Winkel von 60°. Aus dieser Aufhängung folgte zunächst nur, dafs die Induction nach der Säulenaxe der Grundform kleiner ist, als nach der langen Diagonale, das heifst derjenigen Diagonale der Basis, nach welcher die magnetische Induction die gröfsere ist. Dafs diese Induction auch kleiner ist als die Induction nach der kurzen Diagonale, war nicht erwiesen, liefs sich aber mit einiger Sicherheit aus der Entschiedenheit, mit welcher der Krystall bei der letzten Aufhängung sich einstellte, voraussehen. Bei einer (schiefen) Aufhängung der Säule nach der langen Diagonalen, richtete sich der Krystall mit der Säulenaxe der Grundform, wie früher, äquatorial, aber es blieb unentschieden, wieviel hierbei auf Rechnung der Form kam. Um jeden Zweifel zu heben, mufste der Versuch gemacht werden, auch auf die Gefahr hin, dafs der Krystall bei einer neuen Bearbeitung in dünne Blättchen sich spalten würde, aus der obigen Säule eine Säule von solchen relativen Dimensionen herzustellen, dafs, bei einer Aufhängung nach der langen Diagonale der Grundform, eine axiale Richtung der kurzen Diagonale mit der äufseren Form im Widerspruche seyn würde. Zu diesem Ende wurden zwei gegen die Spaltungsfläche senkrechte Schnitte, die mit den Seitenkanten der bisherigen Säule Winkel von 60° bildeten, so geführt, dafs dadurch eine gerade rhombische Säule entstand, die der Grundform entsprach. Diese gerade rhombische Säule wurde dann

durch Fortnehmen der spitzen Seitenkanten in eine regelmäfsige sechsseitige Säule umgestaltet, in welcher die Dimension nach der Axe, die auf den Spaltungsflächen senkrecht stand, die überwiegende war. Diese Säule, deren Herstellung bei den genommenen Vorsichtsmafsregeln vollständig gelang, hatte die Form der früher untersuchten undurchsichtigen Säule und konnte in gleicher Weise, wie diese, dem Versuche unterworfen werden.

Es steht hiernach fest, dafs beim zweiaxigen Glimmer die Axe der rhombischen Säule der Grundform immer Axe *der kleinsten magnetischen Induction*, so wie Axe der gröfsten Elasticität ist. Beim einaxigen Glimmer fallen die beiden magnetischen Axen, wie die beiden optischen Axen, in die Axe der rhombischen Säule zusammen und es war nicht ohne Interesse durch den Versuch direct festzustellen, ob auch hier die magnetische Induction nach der Säulenaxe die kleinste, oder, was dasselbe heifst, ob auch in magnetischer Hinsicht der Krystall ein *negativ* einaxiger ist. Da keine Aussicht vorhanden war, eine natürliche Säule einaxigen Glimmers mit vorherrschender Längendimension senkrecht gegen die Spaltungsflächen aufzufinden, wurde eine solche Säule künstlich dadurch hergestellt, dafs ein schönes ziemlich dickes Blättchen des oben schon erwähnten einaxigen Glimmers zu kleinen quadratischen Scheiben von etwa 5^{mm} Seitenlänge geschnitten wurde und dann diese Scheiben auf einander gelegt und mit Terpentin zusammengekittet wurden. So wurde eine quadratische Säule von 9^{mm} Höhe hergestellt, die, nach aller Analogie, bei der unmefsbaren Dicke des Bindungsmittels in magnetischer Hinsicht, sich wie ein homogener Krystall verhielt. Mit der Axe horizontal aufgehängt, stellte sich die Säule mit dieser Axe, der äufsern Form entgegen, mit grofser Entschiedenheit, wie zu erwarten stand, *äquatorial.*

Indem wir die von Senarmont'sche Anschauungsweise zu Grunde legen, können wir die gewonnenen Resultate in folgender Weise zusammenstellen.

In dem ersten der beiden Normal-Glimmer, wo die

Ebene der optischen Axen durch die Säulenaxe und die *kurze* Diagonale der Grundform geht und die Säulenaxe, die zugleich Axe der gröfsten optischen Elasticität ist, den Winkel der beiden optischen Axen halbirt, geht die Ebene der beiden magnetischen Axen durch die Säulenaxe und die *lange* Diagonale, und die Säulenaxe, zugleich Axe der kleinsten Induction, halbirt den Winkel der beiden magnetischen Axen. In dem zweiten der beiden Normal-Glimmer, wo die Ebene der optischen Axen durch die Säulenaxe und die *lange* Diagonale geht und die den Winkel der optischen Axe halbirende Säulenaxe Axe der gröfsten Elasticität bleibt, geht die Ebene der magnetischen Axen durch die Säulenaxe und die *kurze* Diagonale; die den Winkel der magnetischen Axen halbirende Säulenaxe ist, wie in dem ersten Falle, Axe der kleinsten Induction. Es stehen also in jedem der beiden Fälle die Ebenen der optischen und magnetischen Axen auf einander senkrecht und in beiden Fällen wird der Winkel der beiden magnetischen Axen, wie der beiden optischen, von der Säulenaxe, die auf den Spaltungsflächen senkrecht ist, halbirt. Nach Maafsgabe als in einer intermediären Glimmer-Species Glimmer der ersten Art und Glimmer der zweiten Art gemengt ist; wird der Winkel der magnetischen Axen kleiner bis, bei einem gewissen Mengungs-Verhältnisse, die beiden magnetischen Axen — gleichzeitig oder nahe gleichzeitig mit den beiden optischen Axen — in der Säulenaxe zusammenfallen, um sich, bei immer mehr vorherrschendem Glimmer der zweiten Art, in derjenigen Ebene, die durch die Säulenaxe geht und auf der frühern Ebene senkrecht steht, wieder von einander zu entfernen und einen immer gröfsern Winkel zu bilden.

Es ist mir gestattet, zur Bestätigung der von Senarmont'schen Theorie, der schönen, noch nicht veröffentlichten Versuche von Nörremberg's, aus zweiaxigem Glimmer einaxigen darzustellen, hier Erwähnung zu thun. Dieser Gelehrte spaltete bei einem seiner Versuche sibirischen Glimmer, dessen optische Axen einen gröfsern Winkel ein-

schliefsen, zu Blättchen von einer solchen Feinheit, dafs in denselben der eine der beiden polarisirten Strahlen gegen den andern um $\frac{1}{8}$ Wellenlänge verzögert wurde. Er prüfte die Dicke dieser Blättchen in seinem ältern Polarisations-Apparate, indem er dieselben auf den untern Metallspiegel legte, wobei die Verzögerung bei dem zweifachen Wege des Lichtes durch das Blättchen sich verdoppelte und kittete dann 24 solcher Blättchen vermittelst Terpentin in der Weise auf einander, dafs das erste, dritte, fünfte ... Blättchen ihre gegenseitige ursprüngliche Lage behielten, ebenso das zweite, vierte, sechste . . ., aber die Blättchen der zweiten Reihe gegen die Blättchen der ersten in ihrer Ebene um 90° gedreht waren, wonach in je zwei auf einander folgenden Blättchen die Ebenen der optischen Axen auf einander senkrecht standen und das Verhältnifs ein ganz gleiches war, als ob dünne Schichten der beiden Normal-Glimmer in krystallographisch gleicher Lage (kurze Diagonale mit kurzer, lange mit langer übereinstimmend) mit einander wechselten. Diese zusammengesetzte Glimmerplatte zeigte im Polarisations - Apparate das schönste schwarze Kreuz und sämmtliche Ringe vollkommen kreisrund. Die Erscheinung erhielt sich bei einer Drehung der Glimmerplatte in ihrer Ebene unverändert [1]).

In einer ähnlich zusammengesetzten Platte hatte Hr. v. Nörremberg die Dicke der gleichgerichteten Blättchen unter sich gleich genommen, aber verschieden von der Dicke der entgegengesetzt gerichteten Blättchen und erhielt auf diese Weise genau dieselben Erscheinungen, wie sie solcher natürlicher Glimmer zeigt, dessen optische Axen einen kleinern Winkel mit einander bilden. Er hatte es, durch gehörige Bestimmung der relativen Dicken in seiner Hand

1) Das Kreuz erschien nur etwas weniger schwarz, wenn die Polarisations-Ebene einen Winkel von 45° mit den ursprünglichen Ebenen der optischen Axen bildete. Aber auch diese nur schwach hervortretende Abweichung von dem Verhalten einaxiger Krystalle scheint durch andere Versuche derselben Art ihre Erklärung in der nicht absolut gleichen Dicke der verschiedenen Blättchen zu finden.

den Winkel der beiden resultirenden optischen Axen beliebig klein zu machen. Die Ebene dieser optischen Axen stimmte mit der Ebene der optischen Axen für die dickeren Blättchen überein.

Wenn Licht senkrecht auf eine Glimmerplatte fällt, so theilt es sich im Innern derselben in Licht von gleicher Intensität, welches nach den beiden Diagonalen schwingt, verhält sich aber, weil Schwingungen nach einer Diagonalen stärker absorbirt werden als Schwingungen nach der andern, bei seinem Wiederaustritte aus der Platte nicht mehr wie gewöhnliches Licht. Ein Theil des hinaustretenden Lichtes ist polarisirt, so dafs eine solche Platte, wenn eine ihrer Diagonalen in die Polarisations-Ebene fällt, die andere darauf senkrecht steht, eine Turmalinsäule des Polarisations-Apparates in unvollkommener Weise vertreten kann. Hierauf gründet sich eine Methode die Schwingungsrichtungen für die stärkste und schwächste Absorption zu bestimmen. Man ersetzt nämlich in einem gewöhnlichen Polarisations-Apparat den analysirenden Spiegel durch die zu prüfende Glimmerplatte, die man, bei senkrechtem Hindurchsehen, so lange in ihrer Ebene dreht, bis ein auf dem Wege des polarisirten Lichtes in die Entfernung des deutlichen Sehens gebrachtes, schnell abgekühltes Glas, nach einander, das dunkle und helle Kreuz zeigt. In allen Fällen der früher bereits erwähnten Glimmer, bei welchen die optischen Axen einen *gröfsern* Winkel einschliefsen, erscheint, gleichviel in welchem Hauptschnitte diese Axen liegen, das dunkle Kreuz dann, wenn die Ebene der optischen Axen mit der ursprünglichen Polarisations-Ebene zusammenfällt. Hiernach werden die Schwingungen senkrecht gegen die Ebene der optischen Axen (nach der mittleren Elasticitäts-Axe) in gröfserm Maafse absorbirt, als die Schwingungen in der Ebene der optischen Axe nach der kleinsten Elasticitäts-Axe. Ganz anders aber verhält sich die Sache, wenn der Axenwinkel ein *kleiner* ist. Dann werden bald die Schwingungen in der Ebene der optischen Axen, bald die Schwingungen senkrecht darauf stärker ab-

sorbirt. Auch der obige einaxige Glimmer (den man nach seinem Verhalten in der Turmalinzange wenigstens dafür halten würde) von dem äufsern Ansehen des grofsplattigen sibirischen Glimmers, zeigte in entgegengesetzten Lagen das helle und dunkle Kreuz [1]).

Glimmer ist senkrecht gegen die Säulenaxe am durchsichtigsten. Der mehrfach besprochene schottische Glimmer war bei einer Dicke von mehr als einem Centimeter sehr durchsichtig und fast farblos. Die geringste Absorption findet also statt, wenn die Schwingungen der Säulen-Axe parallel sind, nach welcher die optische Elasticität am gröfsten, die magnetische Induction am kleinsten ist.

Die vorstehenden Resultate lassen eine Deutung zu, welche der von Senarmont'schen Anschauungsweise über die Constitution der Glimmer günstig ist. Die Absorptions-Verhältnisse sind zwar bedingt durch die Krystallform, so dafs zum Beispiel ein einaxiger Krystall nach der Richtung der Axe nicht dichroïdisch seyn kann; aber andererseits ist es in vielen Fällen erst die färbende Beimischung, welche in den Krystallen den Dichroïsmus hervorruft. Das beweisen direct die schönen Versuche, bei welchen der genannte Physiker wasserhelle Krystalle durch Färbung dichroïdisch gemacht hat, wobei denn natürlich die Intensität des Dichroïsmus von der Intensität des Färbungsmittels, das der Krystall beim Umkrystallisiren in sich aufnimmt, abhängig ist. Daraus folgt, dafs, wenn die beiden Normal-Glimmer einen verschieden starken (mehr zufälligen) Dichroïsmus zeigen, durch Zusammenkrystallisiren einaxiger Glimmer entstehen kann, ohne dafs der Dichroïsmus nach der Axe aufgehoben wird und demnach immer noch solcher Glimmer eine Anomalie unter den einaxigen Krystallen bleibt.

Es ist wohl kaum zweifelhaft, dafs auch das magnetische Verhalten des Glimmers, das durch Beimengung paramagnetischer Substanzen, welche die Krystallform der Hauptmasse nicht stören, hervorgebracht wird, hiermit ana-

1) Vergleiche Dove's Farbenlehre S. 262 und folgende.

log ist. Es würde, wenn der specifische Magnetismus der beiden zusammenkrystallisirten Normal-Glimmer nicht gleich wäre oder vielmehr in einem vollkommen bestimmten Verhältnisse zu einander stände, ein optisch einaxiger Glimmer nicht zugleich magnetisch-einaxig sich verhalten[1]). Bei sehr kleinem Axenwinkel ist es nicht wohl möglich, magnetisch zweiaxigen Glimmer von magnetisch einaxigem zu unterscheiden. Darum befremdete es einigermafsen in dem Falle des früher untersuchten Glimmers *mit sehr kleinem Axenwinkel*, bei horizontaler Aufhängung noch eine merkliche Richtkraft des Blättchens zu beobachten. Das Befremdende fällt nach der obigen Bemerkung fort. Die magnetischen Axen lagen, normaler Weise, in der Ebene der kurzen Diagonalen, während die optischen Axen in der Ebene der langen Diagonalen lagen. Aber in demselben Glimmer war bereits, anormaler Weise, die Absorption für Schwingungen senkrecht gegen die Ebene der optischen Axen — wenn diese Ebene mit der ursprünglichen Polarisations-Ebene zusammenfiel, erschien das helle Kreuz — am schwächsten.

Wenn aber dennoch die von Senarmont'sche Anschauungsweise definitiv keine Aufnahme finden, ja sogar, wenn die von ihm als Grundform des Glimmers angenommene gerade rhombische Säule aus einem andern als dem optischen Gesichtspunkte erfolgreich angefochten werden sollte, soviel steht fest, dafs derselbe Grund, welcher, beim Uebergange von einer Glimmerart zur andern, ein anderes optisches Verhalten bedingt, zugleich auch eine Aenderung des magnetischen Verfahrens hervorruft [2])

Bonn, den 20. Mai 1860.

1) Es findet dieses auch darin seine Analogie, dafs man durch Zusammenkrystallisiren von weinsteinsaurem Natron-Kali und weinsteinsaurem Natron-Ammoniak solche Krystalle, die für *Licht von jeder Brechbarkeit* sich wie einaxige Krystalle verhalten, nicht herstellen kann. Fallen zum Beispiel die optischen Axen für grünes Licht zusammen, so bilden einerseits die Axen für rothes, andererseits die Axen für violettes Licht, namhafte Winkel in Ebenen die auf einander senkrecht stehen.

2) Was die Theorie der magnetischen Axenwirkung betrifft, kann ich einstweilen nur auf meine Abhandlung »*On the Magnetic Induction of Crystals* (*Philos. Transactions MDCCCLVIII p.* 543—587)« verweisen.

V. *Chemisch analytische Beiträge;*
von Heinr. Rose.

Trennung des Kobaltoxyds vom Nickeloxyd.

Es sind zu verschiedenen Zeiten so viele Trennungen dieser beiden Oxyde vorgeschlagen worden, dafs man oft unschlüssig in der Wahl werden kann. Nach vielen Untersuchungen habe ich mich indessen überzeugt, dafs die beste aller Methoden der Trennung die von Fischer vorgeschlagene ist, welche besonders auch Stromeyer empfiehlt [1]) und die bekanntlich auf der Fällung des Kobaltoxyds als salpetrichtsaures Kobaltsuperoxyd-Kali beruht. Sie ist dabei sehr leicht auszuführen. Man verfährt am zweckmäfsigsten auf folgende Weise: Die Lösung beider Oxyde wird zu einem geringen Volumen abgedampft; ist sie sauer, so wird sie durch Kalihydrat neutralisirt. Man fügt darauf eine concentrirte Lösung von salpetrichtsaurem Kali hinzu, säuert sie mit Essigsäure an, und läfst das Ganze 24 Stunden stehen, worauf man filtrirt. Es ist nicht nöthig, ein gewogenes Filtrum anzuwenden, da es nicht zweckmäfsig ist, aus dem Gewichte des erhaltenen Niederschlags die Menge des Kobaltoxyds zu berechnen. Die filtrirte Lösung mufs durch Zusetzen von salpetrichtsaurem Kali und von Essigsäure und durch längeres Stehen geprüft werden, ob sich in ihr noch eine gelbe Fällung bilde. Der Niederschlag wird mit einer gesättigten Lösung eines Kalisalzes z. B. von Chlorkalium, oder auch von schwefelsaurem Kali ausgewaschen. Man löst ihn darauf in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt aus der Lösung das Kobaltoxyd durch Kalihydrat. Auch aus der filtrirten Lösung wird das Nickeloxyd durch Kalihydrat niedergeschlagen.

Stromeyer giebt an, dafs man aus dem Gewichte des bei 100° getrockneten Salzes die Menge des Kobalts in

1) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 96, S. 218.

demselben berechnen könne. Zu dem Ende mufs das gelbe Salz mit einer Lösung von essigsaurem Kali, welche ungefähr 10 Proc. des trocknen Salzes enthält, ausgewaschen werden, darauf wird durch starken Alkohol das essigsaure Kali weggenommen. Nach Stromeyer's Analysen, welche mit denen von St. Evre nicht übereinstimmen, hat das Salz bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $\dddot{\mathrm{Co}}\dddot{\mathrm{N}}^2\,3\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{N}} + 2\dot{\mathrm{H}}$ und man würde in ihm 17,33 Proc. Kobaltoxyd (CoO) annehmen können. Die Bestimmung des Kobaltoxyds aus dem getrockneten Salze hat indessen nur ungenaue Resultate gegeben. Es zersetzt sich beim längeren Stehen und beim Trocknen. Deshalb ist es sicherer, es auf die oben angegebene Weise auszuwaschen, und nach der Lösung in Chlorwasserstoffsäure das Kobaltoxyd durch Kalihydrat zu fällen.

Dafs diese Methode der Trennung des Nickeloxyds vom Kobaltoxyd die vorzüglichste von allen ist, ergiebt sich daraus, dafs das Nickeloxyd, welches vom Kobaltoxyd nach den sonst vortrefflichen Methoden von Liebig (mit und ohne die Veränderung von Wöhler) und von Gibbs (vermittelst braunen Bleisuperoxyds), so wie auch nach der von mir vorgeschlagenen Methode vermittelst Chlorgas und kohlensaurer Baryterde getrennt worden ist, nach der Lösung in Säuren und nach der Neutralisation mit Kalihydrat durch eine concentrirte Lösung von salpetrichtsaurem Kali mit einem Zusatze von Essigsäure noch einen gelben Niederschlag von salpetrichtsaurem Kobaltsuperoxyd-$\dot{\mathrm{K}}$ali giebt.

Die zweckmäfsigste Vorschrift zur Bereitung des salpetrichtsauren Kalis, welches man bei dieser Trennung anwendet, ist unstreitig wohl die von Stromeyer vorgeschlagene, Salpeter durchs Schmelzen mit metallischem Blei zu zersetzen [1]).

Gibbs hat bekanntlich das braune Bleisuperoxyd in die analytische Chemie eingeführt [2]). Er empfiehlt es be-

1) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 96, S. 230.
2) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd, 86, S. 52

sonders, um das Manganoxydul von den Oxyden zu trennen, welche sich nicht höher oxydiren und Superoxyde bilden können. Die Methode ist etwas zeitraubend, aber sie giebt gute Resultate. Es wird durch das Bleisuperoxyd das Mangan vollständig als höheres Oxyd gefällt, und kann dadurch vom Zink, vom Nickel und von anderen Oxyden getrennt werden. Man kann diese Methode auch zur Trennung des Kobaltoxyds vom Nickeloxyd anwenden, denn ersteres Oxyd wird vollständig durch Bleisuperoxyd in Superoxyd verwandelt und abgeschieden, während das Nickeloxyd aufgelöst bleibt. Gibbs selbst giebt zwar an, dafs seine Methode für die Ausscheidung des Kobaltoxyds nicht anwendbar sey, da es auch bei längerem Digeriren auf dem Sandbade nicht vollständig gefällt werde. Die folgende Untersuchung des Hrn. Oesten zeigt indessen, dafs die Methode gute Resultate giebt.

Es wurden 1,923 Grm. (viergliedrig) krystallisirtes schwefelsaures Nickeloxyd ($\dot{\mathrm{Ni}}\dddot{\mathrm{S}} + 6\dot{\bar{\mathrm{H}}}$) und 1,996 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Kobaltoxyd ($\dot{\mathrm{Co}}\dddot{\mathrm{S}} + 7\dot{\bar{\mathrm{H}}}$) im Wasser gelöst und mit braunem Bleisuperoxyd gekocht. Die anfangs rothe Lösung färbte sich grün; der Rückstand wurde mehrere Male mit Wasser ausgekocht und ausgewaschen, bis vom Waschwasser beim Abdampfen auf Platinblech kein Rückstand blieb. Aus der filtrirten Flüssigkeit wurden die Spuren des gelösten Bleioxyds durch Schwefelwasserstoffgas entfernt, und nach dessen Verjagung das Nickeloxyd durch Kalihydrat gefällt. Dasselbe wurde, um es vollständig von allem Kali zu befreien, durch Wasserstoffgas reducirt, und das Metall mit Wasser ausgewaschen. Es wurden 0,432 Grm. metallisches Nickel erhalten. Der unlösliche Rückstand wurde mit Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatz von einer geringen Menge von Alkohol gekocht, wodurch das Bleisuperoxyd sich als Chlorblei von ganz weifser Farbe ausschied. Aus der vom Chlorblei und dem schwefelsauren Bleioxyd getrennten Flüssigkeit entfernte man alles noch gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff und nach Verjagung desselben

i s Kobaltoxyd durch Kalihydrat; nach der Re-
uu ittelst Wasserstoffgas wurden 0,415 Grm. durch
inigtes metallisches Kobalt erhalten. Die ge-
funden ;e des Nickels entspricht 1,951 Grm. schwefel-
saurem loxyd, und die des Kobalt 1,978 Grm. schwe-
felsaurem baltoxyd.

Es n daher

	angewandt	gefunden
S [illegible]	50,93	50,46
[illegible]	49,07	49,78
	100,00.	100,24.

Trennung des Kobaltoxyds vom Zinkoxyd.

Man kann auf die so eben beschriebene Weise vermittelst des braunen Bleisuperoxyds auch das Kobaltoxyd vom Zinkoxyd trennen.

Hr. Oesten wandte beim Versuche 1,031 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Kobaltoxyd $(\dot{Co}\ddot{S}+7\dot{H})$ und 1,130 Grm. schwefelsaures Zinkoxyd $(\dot{Zn}\ddot{S}+7\dot{H})$ an. Er erhielt 0,333 Grm. Zinkoxyd und 0,216 Grm. Kobalt, welche 1,155 Grm. schwefelsauren Zinkoxyds und 1,024 Grm. schwefelsauren Kobaltoxyds entsprechen. Es wurden daher

	angewandt	gefunden
Schwefelsaures Zinkoxyd	52,28	53,44
Schwefelsaures Kobaltoxyd	47,72	47,38
	100,00	100,82.

Das erhaltene Zinkoxyd hatte nach dem Glühen eine schwach grüne Farbe, enthielt also eine geringe Spur von Kobaltoxyd.

Fällung des Nickeloxyds durch Schwefelammonium.

Bekanntlich ist das Schwefelnickel in einem Ueberschufs von gewöhnlichem gelblichem Schwefelammonium etwas auflöslich, und bildet damit eine bräunliche und im concentrirten Zustand eine ganz undurchsichtige braune Lösung. Die Fällung des Nickeloxyds durch Schwefelammonium kann

indessen vollständig stattfinden, wenn man sorgsam vermeidet, dafs das Schwefelammonium Gelegenheit findet, sich etwas zu oxydiren, wodurch eine höhere Schweflungstufe des Ammoniums entsteht, in welcher das Schwefelnickel etwas auflöslich ist. Man verfährt dabei auf folgende Weise: Ist die Nickeloxydlösung sauer, so wird sie durch Ammoniak gesättigt; man fügt darauf so wenig freies Ammoniak hinzu, dafs das Lackmuspapier nur schwach gebläut wird. Eben so verfährt man mit einer neutralen Lösung. Dann leitet man durch diese Lösung einen raschen Strom von Schwefelwasserstoffgas, wobei man so viel wie möglich den Zutritt der Luft zu vermeiden sucht. Das gefällte Schwefelnickel wird sogleich beim Ausschlufs der Luft filtrirt, und mit Wasser ausgewaschen, zu dem etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt worden ist. Besser fast ist es noch, durch die saure oder neutrale Nickeloxydlösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu leiten, bis sie damit gesättigt ist und stark nach Schwefelwasserstoff riecht, sodann die Flüssigkeit mit Ammoniak zu sättigen, und nur so viel davon hinzuzufügen, dafs das Lackmuspapier schwach davon gebläut wird, dann so schnell wie möglich zu filtriren und das Schwefelnickel mit Wasser auszuwaschen, welches etwas Schwefelwasserstoff enthält. Man braucht das Schwefelnickel nicht erst sich absetzen zu lassen. Die filtrirte Flüssigkeit ist in diesen Fällen vollkommen farblos und enthält keine Spur von Nickel. Hat aber durch Unachtsamkeit das Schwefelammonium sich oxydiren können, und ist eine auch nur geringe Menge von einer höheren Schwefelungsstufe des Ammoniums entstanden, so wird etwas Schwefelnickel gelöst, und die filtrirte Flüssigkeit ist mehr oder minder stark bräunlich gefärbt. Es ist dann sehr schwer, das gelöste Schwefelnickel zu fällen und seiner Menge nach zu bestimmen; daher ist es nothwendig, der Auflösung des Nickels zuvorzukommen, was sehr gut gelingt, wenn man die beschriebenen Vorsichtsmafsregeln genau beobachtet.

Aus dem erhaltenen Schwefelnickel kann nicht, wie

schon früher bemerkt wurde [1]), mit Sicherheit die Menge des Nickels berechnet werden, nachdem man es im Wasserstoffgasstrome geglüht hat. Man mufs es in oxydirenden Säuren auflösen, und das Nickeloxyd aus der Lösung durch Kalihydrat fällen.

Trennung des Kobalt- und Nickeloxyds von der Thonerde und dem Eisenoxyd.

Das Kobaltoxyd trennt man von der Thonerde und dem Eisenoxyd auf die Weise ganz vollkommen, dafs man zu der neutralen oder zu der mit kohlensaurem Natron neutralisirten Lösung essigsaures Natron hinzufügt und dann das Ganze kocht. Weder in der gefällten Thonerde, noch im Eisenoxyd kann man nach dem Auswaschen die geringsten Spuren von Kobaltoxyd nachweisen.

Es ist bemerkenswerth, dafs das Nickeloxyd sich von der Thonerde und dem Eisenoxyd lange nicht so gut und vollständig auf diese Weise scheiden läfst, wie das Kobaltoxyd. Die gefällte Thonerde und das Eisenoxyd enthalten etwas Nickeloxyd. Man mufs sie wiederum in einer Säure lösen, die Lösung mit kohlensaurem Alkali neutralisiren und nach einem Zusatze von essigsaurem Natron kochen, und diese Operation noch einmal wiederholen; dennoch erhält man sie nicht so vollkommen frei von jeder Spur von Nickeloxyd, wie sie durch eine einmalige Behandlung frei vom Kobaltoxyd erhalten werden können.

Trennung des Kobalt- und des Nickeloxyds von der Magnesia und der Kalkerde.

Die Trennung des Kobaltoxyds von der Magnesia kann ganz einfach auf die Weise bewerkstelligt werden, dafs man nach der Fällung der ammoniakalischen Lösung vermittelst Schwefelammoniums das Ganze bis zur Verflüchtigung des freien Ammoniaks kocht, wodurch die etwa gefällte Magnesia durch das ammoniakalische Salz gelöst wird. Nach dem Kochen werden zur Lösung einige Tropfen von Schwe-

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 131.

felammonium und vom freiem Ammoniak hinzugefügt und dann filtrirt.

Bei der Trennung des Nickeloxyds von der Magnesia wird die Lösung beider Oxyde mit Ammoniak neutralisirt, nachdem vorher Chlorammonium hinzugefügt worden ist, und dann durch die Lösung ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet. Man trennt schnell das gefällte Schwefelnickel und fällt in der filtrirten Flüssigkeit die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Auf dieselbe Weise wie die Magnesia kann auch die Kalkerde von dem Kobalt- und dem Nickeloxyde getrennt werden. Eine andere Art der Trennung beider von der Kalkerde bewirkt man durch verdünnte Schwefelsäure mit einem Zusatze von Alkohol. Man mufs so viel Alkohol hinzusetzen, dafs derselbe durch die Flüssigkeit so verdünnt wird, dafs wohl dadurch die schwefelsaure Kalkerde vollständig gefällt wird, nicht aber das schwefelsaure Kobalt- und Nickeloxyd (welche beide in starkem Alkohol nicht löslich sind) zum Theil gefällt werden können. Man fügt daher zu der Lösung, welche nicht viel von fremden Salzen enthalten mufs, ein sechstel oder ein achtel Volumen von starkem Alkohol hinzu, und darauf verdünnte Schwefelsäure in einem kleinen Ueberschufs.

Trennung des Bleioxyds von andern Oxyden.

Man kann das Bleioxyd vollständig als braunes Superoxyd, PbO^2, fällen, wenn man durch die Lösung, wenn sie mit einem Alkali versetzt worden ist, Chlorgas leitet, und sie während dessen erhitzt. Diese Methode, das Bleioxyd zu bestimmen, ist von Rivot, Beudant und Daguin empfohlen worden, besonders in der Absicht, um es auf diese Weise von andern Oxyden trennen zu können, welche vermittelst des Chlors nicht höher oxydirt werden.

Bei der Fällung des Bleioxyds als braunes Superoxyd vermittelst Chlorgas verfährt man am besten folgendermafsen: Die Lösung des Bleioxyds wird, wenn sie freie

Säure enthält, vermittelst kohlensauren Natrons gesättigt; man fügt alsdann essigsaures Natron hinzu, und leitet Chlorgas durch die Lösung, während sie erhitzt wird. Man kann die Erhitzung selbst bis zum Kochen steigern, wodurch die Erzeugung des braunen Superoxyds befördert wird. Sie findet indessen auch bei niedrigeren Temperaturen vollständig statt, aber erst nach längerer Zeit. Bei der quantitativen Bestimmung des Superoxyds ist zu bemerken, dafs ein Theil desselben sich so fest an die Wände des Glases ansetzt, dafs er durch mechanische Mittel davon nicht wegzubringen ist. Man mufs ihn mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure befeuchten, wodurch das Superoxyd leicht, besonders durch ein geringes Erwärmen, sich in Chlorblei verwandelt; man dampft entweder das Ganze bis zur Trocknifs ab, oder verwandelt es in schwefelsaures Bleioxyd, und berechnet daraus die entsprechende Menge von Superoxyd.

Die Verwandlung des Bleioxyds in braunes Superoxyd vermittelst Chlorgas auf die angeführte Weise findet auch statt, wenn das Bleioxyd nicht vollständig in der Flüssigkeit gelöst, sondern darin suspendirt ist, wie z. B. als schwefelsaures Bleioxyd.

Die Menge des erhaltenen und bei 100° getrockneten braunen Bleisuperoxyds zeigt indessen nur annähernd, nicht aber mit grofser Schärfe die des Bleioxyds an, welche man bestimmen will. Es ist bei aller Vorsicht nicht zu vermeiden, dafs in dem erhaltenen Superoxyde eine kleine Menge von Chlorblei und, bei Anwesenheit von Schwefelsäure, auch von schwefelsaurem Bleioxyd enthalten sey.

Es wurde eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit essigsaurem Natron und mit schwefelsaurem Kali versetzt, und darauf lange Zeit Chlorgas hindurchgeleitet, während das Ganze fast immerfort im leisen Kochen erhalten wurde. Der braune Niederschlag des Superoxyds wurde so lange ausgewaschen, bis Chlorbaryum im Waschwasser keine Reaction mehr hervorbrachte; ein Theil des Superoxyds wurde darauf in Salpetersäure mit Hülfe von etwas

Zucker gelöst. In der Lösung wurde durch Silberoxydlösung eine wiewohl schwache Trübung erzeugt. Ein anderer Theil wurde in Chlorwasserstoffsäure (ebenfalls mit Hülfe von etwas Zucker) gelöst; es blieb ein sehr geringer Rückstand von schwefelsaurem Bleioxyd und durch Zusetzen von Chlorbaryum erzeugte sich in der Lösung eine Trübung. In der vom Bleisuperoxyd abfiltrirten Lösung konnte nach Entfernung des Chlors durchs Erhitzen durch Schwefelwasserstoff keine Spur von Bleioxyd aufgefunden werden.

Um zu sehen, um wie viel die Menge des gefundenen Bleisuperoxyds von der berechneten abweicht, liefs Hr. Oesten durch eine Lösung von 2,287 Grm. salpetersauren Bleioxyds, die mit vielem essigsauren Natron versetzt wurde, Chlorgas streichen, während sie bis zum anfangenden Kochen erhitzt wurde. Der gut ausgewaschene Niederschlag des braunen Oxyds wog nach dem Trocknen bei 100° 1,545 Grm.; die Wände des Glases waren indessen noch mit einer Haut des braunen Oxyds überzogen, das, durch Chlorwasserstoffsäure gelöst, noch 0,106 Grm. Chlorblei gab, die 0,094 Grm. Superoxyd entsprechen. Das braune Oxyd wurde in Salpetersäure mit Hülfe von etwas Zucker gelöst; die Lösung gab mit Silberoxydlösung eine Trübung. Aber ungeachtet der Gegenwart einer geringen Menge von Chlorblei im Superoxyd betrug die Menge desselben nur 1,639 Grm., der Berechnung nach hätten 1,651 Grm. erhalten werden müssen. Dafs weniger erhalten wurde, kann nur darin seinen Grund haben, dafs ein geringer Theil des Bleioxyds, vom Superoxyd umschlossen, nicht höher oxydirt wurde. Das Superoxyd enthielt eine geringe Menge von Chlorblei; dessen ungeachtet enthielt das letzte Waschwasser keine Spur davon; dasselbe konnte daher wohl nur als unlösliches basisches Chlorblei (Chlorblei mit Bleioxyd) im Niederschlage enthalten gewesen seyn.

Die Methode, das Bleioxyd als Superoxyd zu bestimmen, ist aber gar nicht anwendbar, wenn in der Lösung noch andere Metalloxyde enthalten sind, von denen das

Bleioxyd getrennt werden soll, auch wenn diese Oxyde durch eine sehr lange Einwirkung von Chlorgas nicht in unlösliche Superoxyde verwandelt werden. Das braune Bleisuperoxyd verbindet sich, wenn es sich bildet, mit größeren oder geringeren Mengen von diesen Oxyden und scheidet sich mit ihnen ab, behält aber dabei seine ihm eigenthümliche braune Farbe.

Es ist diefs namentlich der Fall, wenn auf diese Weise das Bleioxyd vom *Kupferoxyd*, vom *Cadmiumoxyd* und vom *Zinkoxyd* getrennt werden soll.

Hr. Oesten liefs durch eine Lösung von 2,665 Grm. salpetersauren Bleioxyds, welche mit 1,910 Grm. *schwefelsauren Kupferoxyds* ($\dot{C}u\dddot{S}+5\dot{H}$) und mit einer bedeutenden Menge von essigsaurem Natron versetzt wurde, Chlorgas strömen, während das Ganze im gelinden Kochen erhalten wurde. Es wurden nur 1,378 Grm. des braunen Superoxyds erhalten, welche 1,908 Grm. salpetersaurem Bleioxyd entsprechen. Der dünne Ueberzug von braunem Oxyd an den Wänden des Gefäfses gab in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt 0,042 Grm., wofür 0,046 Grm. salpetersaures Bleioxyd in Rechnung zu bringen sind. Die ganze Menge des erhaltenen braunen Oxyds entspricht daher nur 1,954 Grm. salpetersaurem Bleioxyd. Es hatte also ein ganz aufserordentlich starker Verlust stattgefunden; dessen ungeachtet wurde, als das braune Oxyd mit Salpetersäure übergossen wurde, eine Chlorentwicklung bemerkt, und als mit Hülfe von Zucker die Auflösung statt fand, blieb schwefelsaures Bleioxyd ungelöst; die Lösung war aber stark blau gefärbt. Das braune Superoxyd enthielt also Chlorblei, schwefelsaures Bleioxyd, sehr viel Kupferoxyd und Bleioxyd, da das Chlorgas wohl nicht hinlänglich lange durch die Flüssigkeit geleitet worden war. Da das Resultat des Versuchs ein so ungünstiges war, wurde die vom braunen Superoxyd getrennte Flüssigkeit nicht ferner untersucht.

Da es möglich war, dafs das schlechte Resultat des Versuchs davon herrühren konnte, dafs das Kupferoxyd als

schwefelsaures angewandt worden, so wurden bei einer Wiederholung zu dem salpetersauren Bleioxyd salpetersaures Kupferoxyd hinzugefügt. Es wurden 2,529 Grm. salpetersaures Bleioxyd mit einer Lösung von 0,327 Grm. metallischen Kupfers in Salpetersäure vermischt, welche vermittelst kohlensauren Natrons neutralisirt wurde, und nachdem noch eine bedeutende Menge von essigsaurem Natron hinzugefügt worden, wurde so lange anhaltend ein Strom von Chlorgas durch die Lösung geleitet, bis sie stark darnach roch; das Ganze blieb fortwährend im gelinden Kochen. Die vom braunen Bleisuperoxyd getrennte Flüssigkeit wurde bis zur Verjagung des freien Chlors erhitzt und mit etwas Chlorwasserstoffsäure angesäuert, das Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und nach dem Glühen im Wasserstoffgasstrome als Schwefelkupfer bestimmt.

Es wurden 2,009 Grm. braunes bei 100° getrocknetes Bleisuperoxyd erhalten; der Ueberzug von den Wänden des Gefäfses gab in Chlorwasserstoffsäure gelöst noch 0,036 Grm. Chlorblei. Die ganze Menge des erhaltenen Superoxyds entspricht aber 2,816 Grm. salpetersaurem Bleioxyd; es wurde also diesmal bei weitem mehr erhalten, als zum Versuch genommen war. Das braune Oxyd entwickelte beim Uebergiefsen mit Salpetersäure Chlor, und als die Lösung mit Hülfe von etwas Zucker bewirkt wurde, gab dieselbe mit salpetersaurem Silberoxyd einen starken Niederschlag; sie war dabei stark blau gefärbt. — Es wurden ferner 0,203 Grm. Schwefelkupfer erhalten, welche nur 0,162 Grm. metallischem Kupfer entsprechen.

Es ist wahrscheinlich, dafs bei diesen Versuchen durch das lange Erhitzen neben dem braunen Superoxyd sich braunes überbasisches essigsaures Kupferoxyd ausgeschieden hat, das vielleicht durch einen grofsen Ueberschufs von Essigsäure sich aufgelöst hätte. Wird übrigens eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit essigsaurem Natron versetzt und Chlorgas im Ueberschufs durch die Lösung geleitet, so entsteht keine sichtliche Veränderung und kein

Niederschlag, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch durch längeres Kochen, in concentrirten oder in stark verdünnten Lösungen.

Als eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit *schwefelsaurem Zinkoxyd* und mit essigsaurem Natron versetzt worden war, und durch das Ganze Chlorgas geleitet wurde, während es gelinde kochte, konnte in dem braunen Bleisuperoxyd, nachdem es mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und der gelöste Theil des Chlorbleis durch Schwefelsäure und Alkohol gefällt worden war, noch Zinkoxyd durch Schwefelammonium aufgefunden werden. Es war indessen die Menge desselben nicht bedeutend.

Dahingegen enthielt braunes Bleisuperoxyd, das aus einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd erhalten worden war, welche man mit Lösungen von *schwefelsaurem Cadmiumoxyd* und von essigsaurem Natron versetzt hatte, und durch welche Chlorgas geleitet worden war, während das Ganze im gelinden Kochen erhalten wurde, sehr viel Cadmiumoxyd. Als das braune Oxyd mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, und der gelöste Theil des Chlorbleis durch Schwefelsäure und Alkohol gefällt worden war, gab die filtrirte Flüssigkeit einen starken Niederschlag von Schwefelcadmium, als durch sie Schwefelwasserstoffgas geleitet wurde. — Die vom braunen Bleisuperoxyd getrennte Flüssigkeit hingegen enthielt nur sehr wenig Cadmium. Der gröfste Theil des Cadmiumoxyds ist also mit dem Bleisuperoxyd gefällt worden.

Wird schwefelsaures Cadmiumoxyd mit essigsaurem Natron versetzt, und durch die Lösung Chlorgas geleitet, so findet keine Veränderung statt, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch durchs Kochen, in verdünnten und in concentrirten Lösungen.

Die Trennung des Bleioxyds von sehr vielen starken Basen geschieht am zweckmäfsigsten auf die Weise, dafs man das Bleioxyd durch verdünnte Schwefelsäure fällt, und dann noch so viel Alkohol hinzusetzt, dafs das schwefelsaure Bleioxyd vollständig ausgeschieden wird, aber nicht

so viel, dafs auch die schwefelsaure Verbindung der anderen Basen dadurch zum Theil gefällt werden könnte; denn die meisten Salze der Schwefelsäure mit stärkeren Basen sind in starkem Alkohol nicht löslich. Man fügt daher zu der Lösung nur ein sechstel oder ein achtel Volumen von starkem Alkohol hinzu. Nachdem das schwefelsaure Bleioxyd sich vollständig abgesetzt hat, läfst man das Ganze noch einige Stunden stehen, ehe man filtrirt. Man trennt auf diese Weise namentlich sehr gut das Bleioxyd vom Kupferoxyd, vom Cadmiumoxyd, so wie vom Zinkoxyd und von vielen anderen Basen, von denen es auch durch Schwefelwasserstoffgas geschieden werden könnte.

Trennung des Kupferoxyds von anderen Oxyden.

Nicht nur durch Schwefelwasserstoffgas kann das Kupferoxyd von vielen Basen mit grofser Genauigkeit getrennt werden, sondern auch vermittelst einer Lösung von Rhodankalium als Kupferrhodanür, wie diefs Rivot zuerst vorgeschlagen hat. Die Lösungen des Kupferoxyds können etwas, aber nicht zu stark sauer seyn. Man fügt darauf eine wäfsrige Lösung von schweflichter Säure hinzu, und läfst dieselbe entweder bei gewöhnlicher Temperatur darauf einwirken, oder unterstützt die Einwirkung durch eine gelinde Erwärmung, wodurch sie beschleunigt wird. Man fügt darauf eine Lösung von Rhodankalium hinzu, so lange als noch ein weifser Niederschlag entsteht. Man filtrirt nicht sogleich, sondern läfst das Ganze längere Zeit vor dem Filtriren stehen. Man filtrirt entweder auf einem gewogenen Filtrum, und trocknet den ausgewaschenen Niederschlag vor dem Wägen bei 100° und berechnet aus dem wasserfreien Kupferrhodanür die Menge des Kupferoxyds, oder man wäscht ihn auf einem nicht gewogenen Filtrum aus, verbrennt nach dem Trocknen das Filtrum zu Asche und glüht den Niederschlag in einem bedeckten Porcellantiegel, nachdem man etwas Schwefelpulver hinzugefügt hat; er verwandelt sich dadurch in das Schwefelkupfer $Cu^2 S$, aber man erhält nur dann ein richtiges Resultat, wenn das Glühen

in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas stattfindet. Man bedient sich dazu des Apparats, der in diesen Ann. Bd. 110, S. 122 abgebildet ist.

Aus 0,890 Grm. von bei 100° getrocknetem Kupferrhodanür erhielt Hr. Oesten, nachdem dasselbe unter Zusatz von etwas Schwefelpulver im Wasserstoffgasstrome geglüht worden war, 0,585 Grm. Schwefelkupfer. Das Aequivalent für jene Menge von Kupferrhodanür ist 0,581 Grm. Schwefelkupfer.

Man erhält nach dieser Methode sehr zufriedenstellende Resultate, und für diejenigen, welche durch Schwefelwasserstoff sehr belästigt werden, ist diese Methode der Bestimmung des Kupferoxyds der durch Schwefelwasserstoff vorzuziehen. Es ist indessen zu bemerken, dafs das Kupferrhodanür nicht ganz so vollkommen unlöslich ist, wie das durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelkupfer, denn das Waschwasser vom Kupferrhodanür wird durch Schwefelwasserstoffgas sehr schwach gelblich und durch Eisenchlorid sehr schwach röthlich gefärbt.

Man kann durch Rhodankalium das Kupferoxyd von allen den Basen trennen, die sonst gewöhnlich durch Schwefelwasserstoffgas vom Kupferoxyd geschieden werden, die Alkalien ausgenommen. Auch die Trennung vom *Eisenoxyd* wird leicht dadurch bewirkt; man fügt zu der durch etwas Chlorwasserstoffsäure sauer gemachten Lösung des Kupferoxyds und Eisenoxyds schweflichte Säure und dann eine Lösung von Rhodankalium. Wenn auch die Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul durch die schweflichte Säure keine vollständige gewesen ist, und die Lösung sich blutroth färbt, so kann das lösliche rothe Eisenrhodanid von dem unlöslichen weifsen Kupferrhodanür sehr leicht vollkommen durch Wasser ausgewaschen werden. Besonders vortheilhaft ist die Trennung des Kupferoxyds vom *Zinkoxyd* durch Rhodankalium, da die Trennung beider Oxyde vermittelst Schwefelwasserstoffgas Schwierigkeiten hat. Aus der vom Kupferrhodanür abfiltrirten Flüssigkeit kann das Zinkoxyd auf die gewöhnliche Weise durch kohlensaures Natron ge-

fällt werden. Sehr gut kann auch die Trennung des *Cadmiumoxyds* vom Kupferoxyd bewirkt werden. Aus der vom Kupferrhodanür getrennten Flüssigkeit fällt man das Cadmiumoxyd durch Schwefelwasserstoffgas oder durch kohlensaures Kali.

Zu wiederholten Malen hat man vorgeschlagen, das Kupfer durch Jodkalium aus seinen Lösungen als Kupferjodür zu fällen, um es auf diese Weise von anderen Basen zu trennen. Man erhält indessen ungenaue Resultate, weil das Kupferjodür nicht vollständig gefällt wird, und eine nicht ganz unbedeutende Menge desselben aufgelöst bleibt.

Ueber die Trennung des Wismuthoxydes von anderen Oxyden.

Gewöhnlich pflegt man das Wismuthoxyd aus seiner salpetersauren Lösung durch Alkalien, namentlich durch kohlensaures Ammoniak zu fällen. Eine bessere und zweckmäfsigere Ausscheidungsmethode des Wismuths besteht aber darin, dafs man es als basisches Chlorwismuth, $Bi\,Cl^3 + 2BiO^3$, fällt. Dasselbe ist ganz unlöslich, und man kann das Wismuth als solches so vollständig ausfällen, dafs in der abfiltrirten Flüssigkeit auch nicht die geringsten Spuren davon zu entdecken sind; jedenfalls wird dasselbe noch vollkommner ausgefällt, als durch kohlensaures Ammoniak. Denn die vom basischen Chlorwismuth abfiltrirte Flüssigkeit wird nicht im Mindesten durch Schwefelwasserstoffwasser verändert, während die von dem durch kohlensaures Ammoniak entstandenen Niederschlage getrennte Lösung dadurch sehr schwach gelblich gefärbt wird.

Um das Wismuth auf diese Weise abzuscheiden, braucht man nur die Lösung desselben in Salpetersäure mit etwas Chlorwasserstoffsäure zu versetzen, und das Ganze mit sehr vielem Wasser zu verdünnen. Je mehr freie Säure die Lösung enthielt, desto gröfser mufs die Menge des Wassers seyn, um das Wismuth als basisches Chlorwismuth abzuscheiden; man kann daher die Menge des hinzuzusetzenden Wassers nicht vorher bestimmen. Es ist zu diesem Zwecke nöthig, den Niederschlag sich vollständig absetzen zu lassen,

dann einen Theil der klaren Flüssigkeit abzugiefsen und diese mit einer neuen Menge von Wasser zu versetzen. Entsteht dadurch eine Trübung, so war bei der ersten Fällung nicht die hinreichende Menge Wasser angewandt worden.

Um daher eine zu grofse Menge von Wasser zu vermeiden, mufs man die zu untersuchende Wismuthverbindung in einer nicht zu grofsen Menge von Salpetersäure, von Chlorwasserstoffsäure oder von Königswasser lösen. Ist eine Wismuthlösung zu verdünnt, was, wenn sie zugleich dabei nicht trübe ist, nur durch eine sehr grofse Menge von freier Säure bewerkstelligt werden kann, so mufs sie durch vorsichtiges Abdampfen concentrirt, und der gröfste Theil der freien Säure durchs Erhitzen fortgetrieben werden. Besteht die freie Säure nur aus Salpetersäure, so hat man dabei keinen Verlust zu befürchten; enthielt die Lösung aber Chlorwasserstoffsäure oder Königswasser, so kann beim Abdampfen der freien Säure auch etwas Chlorwismuth verflüchtigt werden. Es ist indessen zu bemerken, dafs das Chlorwismuth erst dann anfängt sich zu verflüchtigen, wenn von der Lösung der gröfste Theil der Chlorwasserstoffsäure abgedampft worden ist.

Wenn man indessen das Wismuth in einer sehr sauren Lösung bestimmen will, und man will das Zusetzen einer überaus grofsen Menge von Wasser vermeiden, so kann man durch Ammoniak oder Kalihydrat dieselbe so abstumpfen, dafs sie nur noch sehr schwach sauer ist, und dann mit Wasser verdünnen. In diesem Falle braucht man bei weitem weniger Wasser, um das basische Chlorwismuth auszuscheiden, und dasselbe fällt ebenso vollständig, wie durch reines Wasser.

Wenn eine salpetersaure Auflösung von Wismuthoxyd viel freie Salpetersäure enthält, so gebraucht man, um aus ihr das Wismuth als basisches Chlorwismuth zu fällen, weit weniger Wasser, wenn man statt Chlorwasserstoffsäure, Lösungen von alkalischen Chlormetallen, z. B. von Chlornatrium, hinzufügt. Jedenfalls ist auch dann anzurathen, wenn die Menge der freien Salpetersäure sehr bedeutend ist, die

Lösung durch Alkali so abzustumpfen, dafs sie noch etwas sauer ist, und dann erst Wasser hinzuzufügen.

Der Niederschlag des basischen Chlorwismuths ist in der sehr verdünnten Chlorwasserstoffsäure, welche durch Zersetzung des Chlorwismuth vermittelst Wassers entstanden ist, ganz unlöslich, in stärkerer Chlorwasserstoffsäure wird er freilich gelöst, aber durch sehr viel Wasser wiederum gefällt. Hat man zur Auflösung sehr viel Chlorwasserstoffsäure angewandt, so fällt man das basische Salz am zweckmäfsigsten, wenn man die stark saure Lösung mit einem Alkali der Sättigung nahe bringt und dann Wasser hinzufügt.

Der Niederschlag des basischen Chlorwismuths mufs auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, und so lange mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgewaschen werden, bis blaues Lackmuspapier nicht mehr vom Waschwasser geröthet wird.

Man kann aus dem Gewichte mit ziemlicher Genauigkeit die Menge des Wismuths oder dessen Oxyds berechnen, wenn man den Niederschlag bei 100° getrocknet hat. Es ist indessen zu bemerken, dafs, wenn man so lange ausgewaschen hat, dafs das Waschwasser das Lackmuspapier nicht deutlich mehr röthet, man durch das fernere Auswaschen ein Waschwasser erhält, in welchem die Silberoxydlösung eine aufserordentlich geringe Opalisirung hervorbringt; Wismuthoxyd ist aber im Waschwasser nicht enthalten. Es scheint also, dafs durch langes Auswaschen dem basischen Chlorwismuth aufserordentlich geringe Mengen von Chlor als Chlorwasserstoffsäure entzogen werden, wodurch die Menge des in ihm enthaltenen Wismuthoxyds vermehrt werden würde.

Wenn man daher die Menge des Wismuths im Niederschlage sicherer bestimmen will, als aus dem Gewichte desselben, so braucht man nur in dem getrockneten Niederschlag vermittelst Schmelzens mit Cyankalium das Wismuth zu reduciren. Diefs geschieht ganz auf dieselbe Weise, wie die Darstellung des metallischen Wismuths aus dem

Schwefelwismuth vermittelst Cyankaliums, welche schon früher ausführlich in dieser Zeitschrift beschrieben worden ist [1]).

Es wurde basisches Chlorwismuth gefällt, und so lange mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgewaschen, bis das Waschwasser das Lackmuspapier nicht mehr röthete. Nachdem bei 100° getrocknet, sein Gewicht bestimmt worden war, wurde es in Salpetersäure gelöst, und aus der Lösung das Wismuthoxyd durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelwismuth gefällt, aus welchem das Wismuth durchs Schmelzen mit Cyankalium reducirt wurde. Aus der getrennten Flüssigkeit wurde der freie Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd entfernt, und darauf die Chlorwasserstoffsäure durch eine Silberoxydlösung gefällt. Hr. Oesten erhielt auf diese Weise aus 1,531 Grm. des basischen Chlorwismuths 0,802 Grm. Chlorsilber und 1,219 Grm. metallisches Wismuth, im Hundert also:

		berechnet nach der Formel $2\mathrm{BiO^3} + \mathrm{BiCl^3}$
Wismuth	79,62	80,14
Chlor	13,00	13,64
Sauerstoff		6,22
		100,00.

Man begeht also keinen Fehler, wenn man den Niederschlag so lange auswäscht, bis das Waschwasser das Lackmuspapier nicht mehr röthet, und dann nach dem Trocknen bei 100° aus dem Gewichte desselben die Menge des Wismuths berechnet.

Aus einer anderen Menge des bei 100° getrockneten basischen Chlorwismuths wurde unmittelbar durchs Schmelzen mit Cyankalium das Wismuth reducirt. Hr. Oesten erhielt aus 1,286 Grm. des Salzes 1,032 Grm. Wismuth; der Berechnung nach sind 1,031 Grm. darin enthalten.

Es ist nicht möglich die Menge des Wismuths im basischen Chlorwismuth durch Reduction vermittelst Wasserstoffgas zu bestimmen. Es verflüchtigt sich bei dieser Ope-

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 136.

ration eine grofse Menge von Chlorwismuth. Bedient man sich zur Reduction des von mir früher angegebenen Apparats [1]), so werden die Innenseite und Aufsenseite des Deckels vom Tiegel, so wie die Mündung und der unterste Theil der Porcellanröhre mit einem krystallinischen Ueberzuge von Chlorwismuth bedeckt, und das entweichende Wasserstoffgas brennt mit einer blauweifsen Flamme und weifsem Rauche.

Enthält eine Wismuthoxydlösung Schwefelsäure, und hat man das Wismuth als basisches Chlorwismuth abgeschieden, so enthält der Niederschlag eine wiewohl nur geringe Menge von Schwefelsäure als basisch-schwefelsaures Wismuthoxyd.

Als Hr. Oesten 2,467 Grm. des krystallisirten neutralen salpetersauren Wismuthoxyds ($\dddot{\mathrm{Bi}}\,\ddot{\dddot{\mathrm{N}}}^{3} + 9\dot{\mathrm{H}}$) unter Zusatz von Alkohol in Chlorwasserstoffsäure löste, dann etwas Schwefelsäure, und sodann Wasser hinzufügte, erhielt er 1,313 Grm. bei 100° getrockneten basischen Chlorwismuths. Der Berechnung nach hätte er nur 1,282 Grm. erhalten sollen. Als der Niederschlag aber in vieler Chlorwasserstoffsäure gelöst wurde, konnte durch Chlorbaryum daraus schwefelsaure Baryterde abgeschieden werden. Uebrigens enthielt auch in diesem Falle die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit keine Spur von Wismuth, und blieb beim Zusetzen von Schwefelwasserstoffwasser vollkommen farblos.

Ebenso ist Phosphorsäure im basischen Chlorwismuth, wenn diese Säure in der Wismuthoxydlösung enthalten war. In diesen Fällen, und immer, wenn man nicht sicher ist, dafs die Lösung keine andere Säure als Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure enthält, ist es am zweckmäfsigsten, die Menge des Wismuths in dem durch Chlorwasserstoffsäure oder durch alkalische Chlormetalle nach einem Zusatze von Wasser erhaltenen Niederschlage durchs Schmelzen mit Cyankalium zu bestimmen.

Die Abscheidung des Wismuthoxyds als basisches Chlorwismuth ist sehr vortheilhaft bei der Trennung dieses Oxyds

1) *Pogg. Ann. Bd. 110, S. 122.*

von den meisten anderen Metalloxyden anzuwenden. Die Trennung nach den bisherigen Methoden ist in den meisten Fällen fast nie eine vollkommne. Man trennte z. B. das Wismuthoxyd vom Kupferoxyd und Zinkoxyd durch Ammoniak oder durch kohlensaures Ammoniak; aber durch diese Trennung ist es nicht möglich, durch einmalige Fällung das Wismuthoxyd rein zu erhalten. Man mufs den erhaltenen Niederschlag wiederum in Salpetersäure auflösen, das Wismuthoxyd von Neuem durch Ammoniak oder durch kohlensaures Ammoniak fällen, und diese Operation noch einige Male wiederholen, um das Wismuthoxyd rein zu erhalten. Diese Methode ist nicht nur zeitraubend, sondern auch nicht genau, da durch die alkalischen Reagentien das Wismuthoxyd nicht so vollständig gefällt wird, wie durch Wasser als basisches Chlorwismuth. Wenn man aber das Wismuthoxyd als solches abgeschieden hat, so enthält es nach dem Auswaschen keine Spur von den Metalloxyden, welche mit Chlorwasserstoffsäure leicht lösliche Verbindungen geben, und diese können dann in der getrennten Flüssigkeit bestimmt werden.

Hr. Oesten löste 0,273 Grm. metallisches *Kupfer* und 1,179 Grm. Wismuthoxyd in Salpetersäure. Die Lösung wurde erst im Wasserbade etwas abgedampft, um die freie Salpetersäure zu verjagen, und dann mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzt und durch Wasser gefällt. Das basische Chlorwismuth wurde so lange ausgewaschen, bis in dem Waschwasser Schwefelwasserstoffgas nicht mehr die Gegenwart des Kupfers zu erkennen gab. Das gelöste Kupferoxyd wurde durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, und das Schwefelkupfer im Wasserstoffgasstrome geglüht. In dem basischen Chlorwismuth wurde das Wismuthoxyd bestimmt, indem es in Salpetersäure gelöst, aus der Lösung das Wismuthoxyd durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelwismuth gefällt, das Schwefelwismuth wiederum in Salpetersäure gelöst, die Lösung bis zur Trocknifs abgedampft, und der trockne Rückstand geglüht wurde, wodurch nicht nur die Salpetersäure, sondern auch die erzeugte Schwefel-

säure vollständig verjagt wurde. Es wurden 0,340 Grm. Schwefelkupfer, welche 0,271 Grm. Kupfer enthalten, und 1,180 Grm. Wismuthoxyd erhalten.

Es wurden ferner Wismuthoxyd und *Cadmiumoxyd* gemeinschaftlich in Salpetersäure gelöst, und auf dieselbe Weise von einander durch Chlorwasserstoffsäure und Wasser getrennt. Um zugleich zu prüfen, welche Resultate die Fällung des Wismuthoxyds durch kohlensaures Ammoniak giebt, wurde das basische Chlorwismuth in Salpetersäure gelöst, aus der Lösung das Wismuth als Schwefelwismuth gefällt, dasselbe wiederum in Salpetersäure gelöst, und aus der Lösung das Wismuthoxyd durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Es waren 0,907 Grm. Wismuthoxyd angewandt worden, und nur 0,899 Grm. wurden wieder erhalten, woraus sich ergiebt, dafs die Fällung des Wismuthoxyds durch kohlensaures Ammoniak lange nicht eine so vollständige ist, wie die Abscheidung als basisches Chlorwismuth. Das Cadmiumoxyd war seinem Gewichte nach nicht bestimmt worden. Es wurde durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelcadmium gefällt, welcher keine Spur von Wismuth enthielt.

Ebenso wurde Wismuthoxyd gemeinschaftlich mit *Kobaltoxyd* in Salpetersäure gelöst, durch Chlorwasserstoffsäure und durch Zusetzen von Wasser von einander getrennt. Das basische Chlorwismuth enthielt nach dem Auswaschen keine Spur von Kobaltoxyd. Es können wie das Kobaltoxyd alle Metalloxyde vom Wismuthoxyd auf diese Weise getrennt werden, welche man sonst vermittelst des Schwefelwasserstoffgases von demselben zu trennen pflegte. Die Trennung ist weit schneller ausgeführt, und nicht so unangenehm, wie die durch Schwefelwasserstoffgas. Es ist namentlich das *Zinkoxyd* sicherer vom Wismuthoxyd nach der beschriebenen Methode zu scheiden, da die Trennung vermittelst Schwefelwasserstoffgas bei Mangel an Vorsicht minder genaue Resultate geben kann.

Nur das *Eisenoxyd* kann auf diese Weise nicht vollständig vom Wismuthoxyd geschieden werden.

Da das *Bleioxyd* mit Chlorwasserstoffsäure eine schwer lösliche Verbindung bildet, so kann dasselbe nicht gut vom Wismuthoxyd auf die Weise getrennt werden, dafs man letzteres als basisches Chlorwismuth abscheidet. Eine zweckmäfsige Trennung beider Oxyde kann aber auf folgende Weise geschehen: Sind beide Oxyde in einer verdünnten sauren Lösung enthalten, so wird dieselbe durch Abdampfen zu einem geringeren Volumen gebracht, und so viel Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, dafs alles Wismuthoxyd dadurch gelöst wird; das Bleioxyd scheidet sich aber zum Theil als Chlorblei ab. Man kann die Menge der hinzuzufügenden Chlorwasserstoffsäure auf die Weise am besten bestimmen, dafs man nach dem Zusetzen derselben das Ganze sich absetzen läfst, und eine geringe Menge der klaren Flüssigkeit abgiefst und dieselbe mit Wasser prüft. Trübt sie sich schon nach dem Zusetzen von einem Tropfen Wasser, so mufs man noch etwas mehr Chlorwasserstoffsäure hinzufügen, bis dafs erst nach mehreren Tropfen Wasser eine bleibende Trübung erfolgt; die geprüften Flüssigkeiten werden später zu dem Ganzen hinzugefügt, und die Gläser mit Alkohol ausgespült. Man setzt nun verdünnte Schwefelsäure hinzu, und läfst das Ganze unter öfterem Umrühren einige Zeit stehen, alsdann fügt man Alkohol (vom spec. Gewicht 0,8) hinzu, rührt gut um, und läfst alles längere Zeit stehen, damit das schwefelsaure Bleioxyd sich gut absetzt. Dasselbe wird darauf filtrirt und zuerst mit Alkohol, zu dem eine sehr geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden ist, und darauf mit reinem Alkohol ausgewaschen. Es wird nach dem Trocknen gewogen, nachdem es vorher bei der dunkelsten Rothglühhitze erhitzt worden ist, wenn man sich nicht eines gewogenen Filtrums bedient hat. — Von der vom schwefelsauren Bleioxyd getrennten Flüssigkeit braucht man nicht den Alkohol abzudunsten; man versetzt sie mit einer grofsen Menge von Wasser, und fällt dadurch das Wismuth als *basisches* Chlorwismuth. Dasselbe enthält in diesem Falle *eine sehr* geringe Menge von Schwefelsäure, weshalb man

das Wismuth in ihm durchs Schmelzen mit Cyankalium bestimmen mufs.

Diese Methode der Trennung giebt gute Resultate. Man mufs sich hüten, eine zu grofse und unnöthige Menge von Chlorwasserstoffsäure hinzuzufügen, weil durch diese etwas schwefelsaures Bleioxyd aufgelöst werden könnte.

Hr. Oesten behandelte auf diese Weise 1,327 Grm. salpetersaures Bleioxyd und 0,659 Grm. neutrales salpetersaures Wismuthoxyd ($\dddot{Bi}\ddot{\dot{N}}^3 + 9\dot{H}$). Er erhielt 1,219 Grm. schwefelsaures Bleioxyd statt 1,214 Grm., welche hätten erhalten werden sollen. Das Wismuthoxyd wurde durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Es ist bekannt, dafs es sehr schwer ist, das Wismuthoxyd aus einer Lösung, welche Chlorwasserstoffsäure enthält, durch Alkalien so zu fällen, dafs der Niederschlag frei von Chlor ist. Beim Glühen des gefällten Wismuthoxyds entweicht daher Chlorwismuth, und man erhält einen Verlust. Der Versuch wurde angestellt, um zu sehen, um wie viel das Resultat sich von der Wahrheit entfernt. Es wurden 0,326 Grm. Wismuthoxyd statt 0,337 Grm. erhalten. Beim Glühen des Oxyds konnte deutlich ein weifser Dampf bemerkt werden.

Eine andere Methode der Trennung, die beiden Metalle als Chloride durch wasserfreien Alkohol zu scheiden, welche ich früher vorgeschlagen hatte, ist minder vortheilhaft anzuwenden, wie die so eben beschriebene. Nach dieser löst man die Metalle oder deren Oxyde in Salpetersäure auf, die mit möglichst wenigem Wasser verdünnt ist. Das Wasser ganz wegzulassen, geht nicht an, weil die Metalle und die Oxyde nicht vollständig durch die concentrirte Säure aufgelöst werden. Zu der salpetersauren Auflösung setzt man Chlorwasserstoffsäure, so dafs durch sie die Oxyde vollständig in Chlormetalle verwandelt werden, und sie noch in einem aber nicht grofsem Ueberschufs vorhanden ist. Dann fügt man wasserfreien Alkohol hinzu, wodurch Chlorblei ungelöst bleibt, und Chlorwismuth aufgelöst wird. Das Chlorblei läfst man sich vollständig setzen, filtrirt es

auf einem gewogenen Filtrum, und wäscht es mit wasserfreiem Alkohol aus, worauf man es bei 100° trocknet. — Zu der alkoholischen Lösung des Chlorwismuths fügt man eine große Menge von Wasser, um das Wismuthoxyd als basisches Chlorwismuth zu fällen.

Diese Methode giebt auch mit großer Vorsicht nicht so genaue Resultate, wie die vermittelst Schwefelsäure und Alkohol. Es bleibt sehr leicht etwas Chlorblei gelöst, wenn zu viel Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden; ist dieß aber nicht der Fall, hat man nur einen kleinen Ueberschuß hinzugesetzt, so enthält das ungelöste Chlorblei Chlorwismuth, und fällt man aus der vom Chlorblei abfiltrirten Flüssigkeit durch vieles Wasser das basische Chlorwismuth, so erhält man weniger davon als man erhalten sollte. Statt des wasserfreien Alkohols ist nicht anzurathen ätherhaltigen Alkohol anzuwenden, weil in diesem das Chlorblei nicht so unlöslich zu seyn scheint, als im wasserfreien Alkohol und selbst in einem Alkohol vom specifischen Gewicht 0,8.

Als Hr. Oesten 1,652 Grm. salpetersaures Bleioxyd und 0,943 Grm. neutrales salpetersaures Wismuthoxyd ($\dddot{Bi}\ddot{\ddot{N}}^3 + 9\dot{H}$) auf diese Weise mit Chlorwasserstoffsäure und wasserfreiem Alkohol behandelte, erhielt er 1,410 Grm. Chlorblei, statt 1,387 Grm. und 0,493 Grm. basisches Chlorwismuth statt 0,535 Grm.

VI. *Beschreibung eines neuen Optometers und Ophthalmodiastimeters; von C. Landsberg, Mechaniker und Optiker zu Hannover.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den Mittheilungen des Gewerbe-Vereins für das Königreich Hannover, Jahrg. 1859, Heft 3.)

Es ist bekanntlich eine der wichtigsten Aufgaben der physiologischen und pathologischen Optik, das Sehvermögen des menschlichen Auges zu untersuchen und die individuelle Leistungsfähigkeit des optischen Organs festzustellen. Diese Aufgabe wird überall zu einer praktisch hochwichtigen, sobald es sich darum handelt, durch künstliche Mittel die natürlichen Gränzen des normalen Sehens zu erweitern oder das mangelhafte Sehvermögen zu verbessern.

Die Schärfe des Sehens hängt theils von physiologischen, theils von physikalischen Bedingungen ab, die hier nicht aufgezählt und erörtert werden können; dagegen scheint es von Wichtigkeit, eine dieser Bedingungen ausdrücklich hervorzuheben. Diefs ist die Bedingung der richtigen Accommodation je nach dem Entfernungsgrade des Gesichtsobjectes. Ein deutliches Sehen ist nur innerhalb gewisser Gränzen, die durch die Weite des Accommodationsvermögens gegeben werden, möglich. Letzteres unterliegt grofsen individuellen Verschiedenheiten, wie diefs schon der gewöhnliche Sprachgebrauch anerkennt, der »Weitsichtigkeit« und »Kurzsichtigkeit« als Abweichungen vom normalen Sehvermögen unterscheidet. Die Untersuchung des Auges fordert demnach neben der Erforschung des Deutlichkeitsgrades der Retinalbilder (der Schärfe der Gesichtsempfindung), die Feststellung der Gränzen des Accommodationsvermögens. Bei Benutzung von Augengläsern wird letztere Bestimmung die wichtigere, weil im Allgemeinen durch Brillen nicht die Schärfe des Sehens erhöht, wohl aber die Gränze des deutlichen Wahrnehmens verlegt werden kann.

Es sind verschiedene Methoden vorgeschlagen und in Anwendung gebracht, um diese Prüfung vorzunehmen. Als einfachstes Mittel der Untersuchung bietet sich die Prüfung an bekannten Probeobjecten. In der Regel verwendet man hierzu Druckproben von verschiedener Gröfse und bestimmt die Entfernungen, in welchen dieselben noch erkannt werden können (Jäger'sche Schriftproben). Sobald diese Objecte in zweckmäfsiger Wahl und in systematischer Weise zur Anwendung gebracht werden, darf man schon ganz brauchbare Resultate erwarten. Sehr genaue Ergebnisse liefert diese Methode indefs nicht, Buchstaben werden selbst aus wenig scharfen Retinalbildern noch heraus erkannt; auch bei unvollkommener Accommodation, wenn das Bild im Auge durch Zerstreuungskreise merklich verbreitert wird, gelingt noch das Lesen der Schriftproben, und somit giebt die blofse Thatsache des Lesens wenig Anhaltspunkte über die Schärfe der Gesichts-Wahrnehmungen an Schriftzeichen. Helmholtz giebt an: »Ich kann eine nur mäfsig grofse Druckschrift in 13 Zoll Entfernung noch lesen, während mein Auge für seinen Fernpunkt, 3 Fufs Entfernung, accomodirt ist. Und ebenso kann ich sie in 2,7 Zoll Entfernung lesen, obgleich ich das Auge nur auf 3,6 Zoll Entfernung accommodiren kann« (Helmholtz, physiol. Optik S. 100). Dieses Vermögen, in Zerstreuungskreisen zu lesen, bildet sich bei mangelnder Accommodation und bei Gewöhnung an diefs unscharfe Sehen oft merklich aus und übersteigt die von Helmholtz gegebenen Daten nicht selten. Ueberdiefs ist es namentlich durch die Untersuchungen Gräfe's (s. Archiv f. Ophth. Bd. II. Abth. 1. S. 181) bekannt, dafs die Zerstreuungskreise beim Annähern der Objecte langsamer zunehmen als die Gröfse der Bilder wächst; daher Ueberweitsichtige auf geringe Distanzen besser sehen als in einiger Entfernung, und aus diesem Grunde nicht selten mit Kurzsichtigen verwechselt werden.

Soll die Frage, wie weit die Distinctionsfähigkeit des Auges geht, wie weit die Objecte verkleinert werden dürfen, ohne die Form zu verwischen, mit einiger Genauig-

keit beantwortet werden, so müssen andere Probeobjecte gewählt werden, die eine schärfere Beobachtung und Messung gestatten. Da die Beantwortung dieser Frage überall von hohem wissenschaftlichen Interesse ist, so ist deren Lösung in vielfacher Weise versucht, und sind die verschiedensten Objecte zur Verwendung gekommen. Ich erinnere nur an die älteren Versuche, die »Gränzen der Gesichtswahrnehmung« zu bestimmen, von Jurin, Smith, Tob. Mayer, Herschel, ferner Treviranus, Harris u. s. w., denen sich die neueren interessanten Versuchsreihen anschliefsen von Hueck (s. Bewegung der Krystalllinse und Müller Archiv 1840), von Volkmann (Wagner, Wörterbuch der Physiologie, Artikel »Sehen« S. 329 bis 336, ferner in den Berichten der Verhandl. der königl. sächs. Gesellsch. der Wissenschaften 1857 und 1858 an mehreren Orten) und Harting (das Mikroskop S. 49 bis 83) u. s. w.

Die Gesammtheit dieser mit aller Subtilität angestellten Versuche beweist aber, dafs der kleinste Gesichtswinkel, unter welchem ein Object noch eben wahrgenommen werden kann, nicht nur von der Form des Objects, sondern von einer Menge äufserer Bedingungen, von der Stärke und Farbe des Beleuchtungslichtes, von der Art der Beleuchtung, von Contrast und Umgebung abhängig ist, und deshalb für dieselbe Empfindlichkeit des Auges sehr variabel ausfallen kann, je nach den Umständen, unter denen die Beobachtung statt hatte. Sollen solche Versuche daher zur Vergleichung des Sehvermögens in exacter Weise dienen können, so müssen sie unter gleichbleibenden äufsern Verhältnissen angestellt seyn. Man ist deshalb bemüht gewesen, zur Erforschung der Sehweite und Sensibilität des Auges besondere Apparate, Optometer, zu construiren, um möglichst schnell zu sicheren Resultaten zu gelangen und unter gleichbleibenden Verhältnissen operiren zu können. Die Bemühung, ein brauchbares Optometer zu finden, ist nicht nur eine berechtigte, sondern mufs geradezu als noth-

wendige Voraussetzung für die richtige und schnelle Auswahl passender Augengläser angesehen werden.

Optometer sind von Porterfield, Young, Holke, Hasner, Ruete (letzter für den besondern Zweck, falschen Angaben über das Sehvermögen zu begegnen) etc. angegeben; andere Vorschläge zur Bestimmung der Accommodationsthätigkeit sind von Volkmann, Fliedner, Helmholtz etc. gemacht.

Ein grofser Theil der Apparate stützt sich auf den Scheiner'schen Versuch, wonach Gegenstände, die aufserhalb des Accommodationsabstandes befindlich, doppelt gesehen werden, sobald das Auge durch zwei feine Oeffnungen blickt, dagegen einfach in der Entfernung, für welche das Auge adaptirt ist. Diefs von Porterfield zuerst angegebene, von Young verbesserte Instrument ist namentlich in der Form bekannt und verbreitet, welche ihm Stampfer gegeben (s. Jahrbücher des polyt. Instituts zu Wien. Bd. 17, S. 35 bis 43).

Die Benutzung des Scheiner'schen Versuchs ist in der Physik des Auges von hohem Werthe geworden, und es lassen sich mit den darauf gegründeten Apparaten wichtige Resultate über die Natur des Sehsinnorgans erzielen. Ich erinnere nur an die feinen Untersuchungen Volkmann's, über die Abweichungen der Lichtstrahlen vom Vereinigungspunkte im Auge (s. Wagner, Phys. Wörterbuch. Art. »Sehen« S. 290). Für die im gegenwärtigen Falle gerade wichtige Erforschung der Accommodationsthätigkeit leisten diese Apparate aber zu wenig. — Die Anwendung des Scheiner'schen Versuches als Optometer stützt sich auf die Idee, dafs es für jedes Auge eine normale Sehweite gebe, für welche das genaueste Sehen möglich ist, und welche das Auge im Ruhestande anzunehmen strebt. Der Apparat bestimmt die Entfernung, in welcher ein feines Object von dem beobachtenden Auge einfach gesehen wird, als die dem Auge eigenthümliche Sehweite.

Eine solche bestimmte Sehweite giebt es jedoch nicht. Das gebräuchliche Verfahren, die Vergröfserung der Mikro-

skope, Fernrohre etc. anzugeben, nöthigt zu der Annahme einer mittleren Sehweite, die als Einheit der Vergröfserungszahlen dienen kann. Dafs die Fesstellung dieser mittlern Sehweite etwas sehr Willkührliches hat, geht schon aus dem Umstande hervor, dafs eine Einigkeit über die mittlere Sehweite bisher nicht erreicht werden konnte und die Annahmen in auffallend weiten Gränzen schwankend sind. So wird als Einheit bald 5 Zoll, bald 8, bald 10, ja 15 Zoll angegeben. Wir können für dasselbe Instrument den doppelten und dreifachen Vergröfserungswerth berechnen, je nachdem wir die eine oder andere Einheit adoptiren. So wenig eine mittlere Sehweite des menschlichen Auges bestimmt werden kann, eben so wenig läfst sich die normale Sehweite des einzelnen Auges feststellen. Es ist, sagt Harting, ein vergebliches Bemühen, wenn man die s. g. normale Sehweite oder den normalen Deutlichkeitsabstand bestimmen will; für ein Auge, welches durch das Accommodationsvermögen befähigt, genaue Netzhautbilder von Gegenständen zu erhalten, mögen diese 10 Meter oder mögen sie nur $\frac{1}{10}$ Meter entfernt seyn, ist die Sehweite von 10 Meter ebenso normal als die von $\frac{1}{10}$ Meter. Die normale Sehweite bewegt sich also immer zwischen bestimmten Gränzen und diese sind ganz identisch mit jenen des Accommodationsvermögens« (a. a. O. S. 49).

Es versteht sich daher von selbst, dafs die Angaben dieses Optometers, so lange das Accommodationsvermögen nicht gerade Null wird, in gröfserm oder geringerm Grade schwankend seyn müssen und selbst Mittelwerthe aus gröfsern Versuchsreihen wenig Zuverlässigkeit haben können. Diese Schwankungen werden indessen nicht die ganze Breite des vorhandenen Accommodationsvermögens durchlaufen, sondern mehr die mittlere Entfernung inne halten, in welcher das Auge sich *gewöhnt* hat deutlich zu sehen. — Sobald man beim Gebrauch des Stampfer'schen Optometers einige Vorsichtsmaafsregeln gebraucht, kann man die *gewohnheitsgemäfse Adaption* des Auges mit einiger Sicherheit bestimmen. Diefs mag immerhin von einigem Interesse

seyn; allein es ist für die Bestimmung des Augenzustandes und die Bestimmung des passenden Augenglases von höherm Belang, den ganzen Umfang der vorhandenen Accommodationsfähigkeit kennen zu lernen. Man hat deshalb in neuerer Zeit mehrfach versucht, die Stampfer'sche Construction dahin abzuändern, dafs das Auge Accommodationsthätigkeit übe, und alsdann die Entfernungen bestimmt, in welchen es dem Auge nicht mehr gelingt, das Object einfach zu sehen. Es scheinen indefs beim Scheiner'schen Versuch die Umstände der freien Entfaltung einer accommodativen Thätigkeit einigermafsen ungünstig, und man erhält deshalb meist zu niedere und wenig zuverlässige Werthe für das Accommodationsvermögen. Ueberdiefs sind diese Beobachtungen für Ungeübte zu schwierig und veranlassen leicht Irrthümer, indem nicht gleichzeitig durch beide Löchelchen gesehen wird. Es schien mir deshalb wünschenswerth, für ein Optometer, das zum täglichen Gebrauch und namentlich für Solche bestimmt ist, welche mit Beobachtungen dieser Art wenig vertraut sind, jenes Verfahren des Pater Scheiner ganz zu verlassen.

Fadennetze von feinen Metalldrähten, Coconfäden etc. oder auch Liniengruppen, auf Glas geätzt, lassen sich leicht in der Feinheit herstellen, dafs die einzelnen Fäden und Linien noch getrennt erblickt werden können, sobald eine ausreichende Accommodation scharfe Netzhautbilder zuläfst, wogegen die Zerstreuungskreise sofort in einander greifen und das Bild verwischen, sobald die Accommodation für diese Entfernung unzureichend. Es läfst diefs eine ziemlich scharfe Bestimmung der Accommodationsgränze zu; doch hängt die Unterscheidbarkeit der einzelnen Linien in merklichem Grade von der Art der Beobachtung ab und wird etwas verschiedene Resultate geben, je nachdem in auffallendem oder durchfallendem Lichte untersucht wurde. Man wird deshalb Anordnungen zu treffen haben, damit die Bedingungen der Beobachtung sich möglichst gleich bleiben. Ich habe es vorgezogen, statt der directen Beobachtung der Objecte, deren katoptrische Bilder zur Bestimmung

der Sehthätigkeit zu benutzen. Bringt man ein Planglas, auf welchem einige Parallellinien mit geringem Abstande eingeätzt, dicht vor das Auge und nähert sich einem Spiegel, so wird man leicht eine Entfernung auffinden, in welcher mit dem Spiegelbilde des eignen Auges zugleich das Bild der Parallellinien deutlich sichtbar ist. Das Bild der Parallelen wird sich auf dem dunklen Hintergrunde der Pupille und pigmentreichen Iris scharf erkennbar abheben. Entfernt man sich von diesem Punkte des deutlichen Sehens durch Annähern oder Entfernen vom Spiegel, so gelangt man zu einem Nahepunkte und einem Fernpunkte, an welchem die Linien nicht mehr scharf unterschieden werden können, wo die Linien sich verbreitern und in einander überzugehen scheinen. Durch Messung dieser beiden Abstände erhält man die Gränzpunkte der Accommodationsfähigkeit. Die Beobachtung und Messung in der angegebenen Weise würde indeſs unbequem seyn; es entsteht daher die Anforderung, durch einen passenden Apparat das Verfahren leicht zugänglich zu machen. Die Einrichtung, welche der Apparat hier empfangen hat, und welche sich für unsere Zwecke (zur vorläufigen Bestimmung von Brillengläsern) als praktisch erwiesen hat, ist in Fig. 4 und 5 Taf. VI in $\frac{1}{3}$ Gröſse gezeichnet und wird nach dem Vorbemerkten leicht verständlich seyn.

Ein Stativ, wie es zum Einlegen kleiner Fernrohre gebraucht zu werden pflegt, dient als Träger des etwa 8 Zoll langen Rohres *A*, in welchem sich das Rohr *B* der ganzen Länge nach verschieben läſst. Am vordern Ende dieses innern Rohres *B* und dem Oculare *O* zugewandt befindet sich das kleine plane Spiegelchen *a*. Das Ocular erhält ein einfaches Glas, auf welchem das gewählte Probeobject eingravirt ist. Damit das Auge und das Object genügend erleuchtet sey und auch dem Spiegel hinreichend Licht zugeworfen werden könne, ist der Ocularkopf dicht hinter dem Objectglase durchbrochen, läſst daher von oben und von den Seiten Licht eintreten. Der Apparat wird beim Gebrauch dem Lichte zugewandt.

Das beobachtende Auge wird dem Ocularglase möglichst genähert und der kleine Spiegel durch Verschiebung des inneren Rohres soweit entfernt, dafs das Spiegelbild des Objects deutlich gesehn wird; durch langsame Bewegung des Triebes *D* wird nun der Spiegel dem Auge wieder genähert, während das Auge sich bemüht, das Object stets scharf zu fixiren. Es gelingt der Accommodationsthätigkeit eine Zeit lang der Bewegung zu folgen und das Object fast in gleicher Schärfe zu erhalten, bis in einer bestimmten Entfernung die Adaption unzureichend wird, die Linien an Schärfe verlieren und durch Verbreiterung des Retinalbildes den Zwischenraum der Theillinien verwischen. Dieser Punkt wird als der erste Gränzpunkt der Accommodation notirt, und an der Theilung des Rohres *B* abgelesen. Auf ganz übereinstimmende Weise wird der zweite Gränzpunkt durch entgegengesetzte Bewegung des Spiegelchens bestimmt und ebenfalls abgelesen. Zu bemerken ist nur, dafs man zur Bestimmung der Gränzen immer von einer Entfernung des deutlichen Sehens ausgehen mufs und die Bewegung des innern Rohres langsam erfolgen lasse, damit das Auge volle Zeit hat sich in ausgiebiger Weise den verschiedenen Entfernungen zu adaptiren.

Da sich das Ocular mit seinem Object leicht entfernen und durch andere ersetzen läfst, so können leicht verschiedene Objecte verwandt werden. Ein häufig benutztes Object besteht aus 2 parallelen Linien, deren freies Interstitium $\frac{1}{10}^{mm}$ beträgt, und welche eine Strichbreite von je $\frac{1}{5}^{mm}$ ausweisen. Die Entfernung von Mitte zu Mitte der Striche stellt sich demnach auf $0{,}3^{mm}$, das innere Rohr *B* läfst sich auf 6 bis 7 Zoll ausziehen, die gröfste scheinbare Entfernung, die das Object vom Auge haben kann, ist demnach 12 bis 14 Zoll. Dieser Auszug würde für alle stark Myopische ausreichen, aber nicht zur Bestimmung des Fernpunktes Weitsichtiger. Man könnte die Dimensionen des Apparates leicht soweit vergröfsern, um auch letztern Anforderungen zu genügen; doch scheint es aus andern Gründen rathsamer, statt dessen ein Hülfsmittel anzuwenden, um jene Mes-

sungen innerhalb der gewählten Gränzen zu ermöglichen. In allen Fällen, in denen der Fernpunkt weit vom Auge abliegt, ist die Feststellung desselben auf die directe Weise, welche für den Nahepunkt immer leicht ausführbar ist, nicht nur schwierig und unsicher, sondern auch an sich nicht ohne Bedenken. Denn selbst da, wo in der That der Fernpunkt unendlich weit liegt, und wo das Auge sogar convergirende Strahlen zu vereinigen vermag, bei Weitsichtigen und Ueberweitsichtigen, wird man bei hinreichender Entfernung des Objectes an einen Punkt gelangen, wo das Interstitium der Parallelen nicht mehr erkannt werden kann, aber nicht deshalb, weil die Gränze des Accommodationszustandes erreicht ist, sondern weil das Retinalbild bei dieser Entfernung des Objectes zu klein wird, um hinreichend distincte Empfindung zu erwecken. Es entsteht daraus nicht allein eine Unsicherheit in der Einstellung, sondern eine Unzulässigkeit dieser Resultate. Streng genommen würde man verlangen müssen, dafs das Object an beiden Gränzpunkten unter gleichen Gesichtswinkeln erscheine, dafs das Netzhautbild für den Nahe- und Fernpunkt gleiche Gröfse habe, um mit gleicher Sicherheit über das Auftreten der Zerstreuungsbilder entscheiden zu können. Man müfste demnach das Object für den Fernpunkt in dem Maafse vergröfsern, dafs es dem Auge unter demselben Winkelwerth erscheint als am Nahepunkte. Für die hier verfolgten Zwecke ist es allerdings nicht nöthig, die Beobachtung in dieser Strenge auszuführen; allein, wenn der zweite Gränzpunkt mehrere Fufs entfernt liegt, so würde es nicht rathsam seyn, das Object auf diese Entfernung herauszurücken. Es leistet alsdann ein convexes Glas, welches die scheinbare Gröfse des Objectes erhöht und zugleich die Entfernung desselben kürzt, gute Dienste. Die Dimensionen des Apparates, die die Entfernungen des Objects innerhalb der Abstände 2 bis 12" halten, machen es hier von selbst nothwendig, die Gröfse der Gesichtswinkel, unter welchen dem beobachtenden Auge das Object erscheinen kann, innerhalb enger Gränzen zu belassen.

Die Beobachtung mittelst vergröfsernder Gläser wird

nicht durch Vorschieben des betreffenden Glases vor das Probeobject erreicht, sondern das vergröfsernde Glas, welches benutzt werden soll, erhält selbst eine mit jenem Probeglase ganz gleiche Gravirung und wird an dessen Stelle im Apparate eingesetzt. Für die gewöhnlichen Bestimmungen reicht es vollkommen aus, dasselbe Object auf einem Planglase und den Convexgläsern von 12 und 4 Zoll Focus geätzt zu haben. Wir wollen hier die Objecte No. 1, 2 und 3 nennen. Diesen 3 Gläsern entsprechen 3 Theilungen auf dem Auszugrohre, welche direct die Entfernungen angeben, für welche die Sehweite des Auges gilt, oder die scheinbare Entfernung des Objectes. Sie sind mit I, II und III bezeichnet. Werden Objectgläser anderer Focalweite, für welche keine Ablesung vorhanden ist, gebraucht, so berechnet sich der scheinbare Abstand nach der bekannten dioptrischen Formel $p = \frac{af}{a-f}$, welche auch zur Berechnung der aufgetragenen Theilungen II und III diente. Es ist aber f Focalweite der Linse, a die Entfernung des leuchtenden Punktes, die doppelte Entfernung des Spiegelchens vom Ocular, das auf der Theilung I abgelesene Maafs. Bei stärkern Graden der Myopie, wo die beiden Gränzpunkte des deutlichen Sehens sich nahe liegen, kann es unbedenklich seyn, von der Vergröfserung des entfernten Objectes abzusehen und beide Beobachtungen durch das Object No. 1 anzustellen. Ist die Theilung, das Gesichtsobject, nicht sehr fein gewählt, so darf man annehmen, dafs das Verschwinden des freien Zwischenraumes der Theillinien nicht von der Verringerung des Sehwinkels herrühre, sondern durch die unvollkommene Vereinigung der Lichtstrahlen im Auge hervorgebracht werde, also als Ausdruck der mangelhaften Accommodation angesehen werden dürfe. Bei schwacher Myopie und bei Presbyopie läfst man die Bestimmung des ersten Gränzpunktes durch das Object No. 1, die des zweiten Gränzpunktes durch No. 2 vornehmen.

Die Ablesungen, wie sie die Theilungen geben, bedürfen noch einer kleinen Verbesserung: es ist nämlich bei der

Anfertigung derselben der Abstand des Ocularglases von dem Kreuzungspunkt der Richtungslinien im Auge unberücksichtigt geblieben. Dieser Abstand wird immer etwas veränderlich ausfallen und zwischen ½ bis 1 Zoll variiren; es ist deshalb vorgezogen, denselben durch Schätzung zu bestimmen und dem abgelesenen Werthe hinzuzufügen. Ist der erste Gränzpunkt der Accommodation zu 3 Zoll gefunden, so wird er sich nach dieser Verbesserung zu 3½ bis 4 Zoll herausstellen.

Eine genauere Beschreibung, wie mittelst des Apparates die einzelnen Daten am sichersten gefunden, und wie die gewonnenen Resultate zu Folgerungen benutzt werden können, darf an diesem Orte nicht erwartet werden und mufs ich mich hier auf wenige Andeutungen beschränken. Bei Bestimmung der Accommodationsgränzen ist es rathsam, nicht zu feine Gesichtsobjecte zu verwenden; es wird dadurch dem Ungeübten die Beobachtung erleichtert und man erhält noch immer hinreichend genaue Resultate, um die Flexibilität des Auges zu beurtheilen. Namentlich ist die Prüfung durch gröbere, leicht unterscheidbare Gesichtsobjecte dort geboten, wo die Retinalthätigkeit gesunken, namentlich bei Weitsichtigkeit, die mit Amblyopie vereinigt ist; feinere Liniengruppen können hier in keiner Entfernung gesondert erblickt werden. Wünscht man genauere Angaben über die Gränzen der Distinctionsfähigkeit, das Erkennen kleinster Formen, für scharfsichtige Augen, so kann man sich eine Anzahl sehr feiner Objecte bedienen; um in diesen Fällen gut vergleichbare Resultate zu erhalten, ist es zweckmäfsig, überall die Gröfse der kleinsten Netzhautbildchen zu berechnen, welche noch eben wahrgenommen werden konnten. Da die Lage des Kreuzungspunktes der Richtungslinien aus den Berechnungen Listing's (Dioptrik des Auges, Wagner, phys. Wörterb. S. 451 — 504) seinem mittleren Werthe nach bekannt ist ($= 15^{mm}$), so ist die Berechnung aus den Beobachtungsdaten des Optometers leicht ausführbar.

Indem wir den Deutlichkeitsgrad des Sehens feststellen,

erhalten wir einen Ausdruck für die gröfsere oder geringere Vollkommenheit, mit der das Auge auf Lichtreize functionirt. Diese Leistungsfähigkeit ist eben sowohl von den optischen, als den physiologischen Factoren abhängig. Bei auftretenden Mängeln in der Sehleistung läfst sich nicht immer sofort erkennen, welcher dieser Factoren der schuldige ist; doch ist es da, wo Mittel zur Verbesserung des Sehvermögens herbeigeschafft werden sollen, wichtig, die Ursache zu erforschen. Die Mängel des optischen Apparates können bestehen in unvollständiger Durchsichtigkeit oder partieller Undurchsichtigkeit der Medien, Abweichungen von Sphäricität der Trennungsflächen, und unvollständige Homocentricität derselben. Diese Ursachen wirken zusammen, die vollständige Vereinigung der von einem Punkte ausgehenden Lichtstrahlen zu hindern und selbst in der Entfernung des deutlichsten Sehens Abweichungen vom Brennpunkte zu erzeugen, »Brennstrecken« zu bilden. Kleinere Abweichungen von den idealen Anforderungen werden sich in jedem Auge vorfinden, sie stören das deutliche Sehen erst alsdann, wenn sie einen namhaften Werth erlangen. Eine der häufigst vorkommenden Anomalien ist die, dafs die Vereinigungsweite der horizontalen Strahlen nicht mit der der verticalen zusammenfällt. In diesem Falle wird das Auge für ein verticales Object eine andere Accommodation bedürfen als für ein horizontales; dieser Augenzustand mufs sich durch das Optometer offenbaren, wenn wir einmal das Object in verticaler (||) und einmal in horizontaler (=) Lage anwenden und für beide Stellungen die Gränzen der Accommodation bestimmen. Zu dem Ende ist das Rohr *A* des Optometers drehbar in die Hülse *E* des Stativs eingelagert und ein kleiner Stift *b* sichert durch Anschlag an die rechte oder linke Seite die horizontale oder verticale Lage. Mitunter wird man auch eine mittlere Stellung zwischen diesen Lagen aufsuchen müssen, um Objectstellung herauszufinden, für welche die Asymmetrie des Auges am wenigsten störend wirkt, welche die schärfste Gesichtswahrnehmung zuläfst.

Man kann sich mit Vortheil auch eines Objectes bedienen, auf dem sich die Theillinien unter rechten Winkeln kreuzen und beurtheilen, ob bei derselben Stellung verticale und horizontale Linien gleichen Deutlichkeitsgrad zeigen. In vielen Fällen ist es möglich, diese Abweichungen durch optische Mittel ziemlich vollständig zu verbessern. Bekanntlich hob Airy die Abweichungen der Sphäricität seines linken Auges durch eine Glaslinse, die eine sphärische und cylindrische Oberfläche hatte. (*Edinb. Journal of Sc. T. XIV.*) Ein pariser Optiker, Chamblant, erhielt vor langer Zeit schon ein Patent auf Brillengläser, deren Oberflächen Cylinderflächen sind, von denen eine horizontal, die andere vertical steht (Rees, *Encyclop. Spectacles*).

Es würde zu weit führen, wenn wir die mannichfach auftretenden Erscheinungen der Asymmetrie hier weiter verfolgen, und das optometrische Erkennen derselben specificiren wollten; es sey nur noch erwähnt, daſs man die Erscheinung des Doppelt- und Mehrfachsehens mit einem Auge zur Wahrnehmung bringen kann, wenn man ein einfaches Object auſserhalb der Accommodationsweite zu fixiren sucht.

In wie fern die Daten optometrischer Messung, namentlich die Bestimmung der Accommodationsgränzen, für die Brillenkunde nutzbar gemacht werden können, muſs ich auf den Artikel »Winke, betreffend den Gebrauch und die Wahl der Brillen von Donders«, in Gräfe's Archiv f. Ophthalmalogie, Bd. 4. Abth. I. verweisen. Donders nennt den Spielraum zwischen den Adaptionsgränzen die Accommodationsbreite. Um bestimmtere Anschauungen dafür zu gewinnen, stellt er sie dar als die Brennweite einer ideellen Linse, welche auf die Vorderfläche der Krystalllinse gelegt, den vom Nahepunkt ausgehenden Strahlen eine Richtung giebt, als ob sie vom Fernpunkt ausgegangen wären. Bei dem Auge von normaler Accommodationsfähigkeit würde die Brennweite dieser Linse etwa 4″ seyn; sobald das Accommodationsvermögen $= 0$ ist, wird die Brennweite der Linse $= \infty$ seyn. Im letztern Falle würde das Auge zum Deut-

lichsehen für jede andere Sehweite einer andern Gläsernummer bedürfen; je schwächer das Accommodationsvermögen, je mehr wird sich das Auge diesem Verhalten nähern.

Welche accommodative Vorgänge nöthig sind, damit das Auge in verschiedenen Entfernungen deutlich sehe, erkennt man aus der folgenden Tabelle, die Listing a. a. O. mittheilt.

d	a	δ
∞	0^{m}	0^{mm}
65^{m}	0,005	0,0011
25	0,012	0,0027
12	0,025	0,0056
6	0,050	0,0112
3	0,100	0,0222
1,5	0,200	0,0443
0,75	0,40	0,0825
0,375	0,80	0,1616
0,188	1,60	0,3122
0,094	3,20	0,5768
0,088	3,42	0,6484

Es ist darin d der Abstand des Objectes vom Auge, a der Abstand des Vereinigungspunktes der von d ausgehenden Lichtstrahlen von der Retinalebene, δ der Durchmesser des zugehörenden Zerstreuungskreises; dabei ist angenommen, dafs das Auge ein starres optisches System, also keiner Accommodation fähig sey und der Vereinigungspunkt paralleler Strahlen genau auf der Retina liege. δ ist als das Maafs der Undeutlichkeit anzusehen. Das für unendliche Entfernungen accommodirte Auge wird in dem Abstande von 65^{m} und selbst in gröfserer Nähe noch ziemlich scharf sehen, die Undeutlichkeit wird aber schnell wachsen, jemehr sich das Object dem Auge nähert. Dieselbe Accommodationsbreite, die genügt, das Auge von ∞ bis auf 3^{m} Entfernung zu adaptiren, reicht nur aus, von 3^{m} Abstand auf $1,5^{m}$ scharfe Bilder zu vermitteln, ja beschränkt sich in noch gröfserer Nähe auf die Accommodationsthätigkeit von wenigen Millimetern. Der Kurzsichtige, dessen Accommoda-

tionsgränzen zwischen 3 und 4 Zoll liegen, hat daher ein vollkommeneres Accomodationsvermögen als der Weitsichtige, der von ∞ auf 3 Fuſs Sehweite adaptiren kann. Geben wir diesem Auge eine Brille, welche die von einem 3′ entfernten Punkte ausgehenden Lichtstrahlen parallelstrahlig ins Auge bringt (also No. 36 convex), so wird das Auge mit dieser Brille mittelst der vollen Anspannung seines Accommodationsvermögens deutliche Wahrnehmungen erhalten innerhalb der Abstände 3 und $1\frac{1}{2}$ Fuſs. Eine Brille, welche den Fernpunkt des Auges auf 18 Zoll verlegt, leistet mittelst der angenommenen Accomodation ausreichende Hülfe nur in den Abständen von 18 Zoll bis 12 Zoll. Die Kenntniſs des Accomodationsvermögens setzt uns in den Stand, voraus zu bestimmen, welche Dienste ein bestimmtes Glas leisten wird und wie weit die Accommodationsthätigkeit in Anspruch genommen wird, sobald mit oder ohne Brille ein deutliches Sehen in einer bestimmten Entfernung verlangt wird.

Ein anderes Instrument, welches bei der Auswahl von Brillen mit Nutzen gebraucht werden kann ist:

das Ophthalmodiastimeter.

Um eine Brille den Bedürfnissen der Augen genau anzupassen, ist nicht allein erforderlich, die Augengläser richtig zu wählen, sondern es muſs auch zweitens Bedacht genommen werden auf ein entsprechendes Brillengestell, auf die richtige Stellung der optischen Mittel vor den Augen. Streng genommen sollte die optische Axe des Glases immer mit der Augenaxe zusammenfallen; dieſs ist freilich nicht möglich zu erreichen, die Brillengläser können den Bewegungen der Augenaxen nicht folgen und überall die normale Stellung gegen die Augen bewahren. Wenigstens aber können wir der Anforderung durch die Wahl des Brillengestells genügen, daſs die Entfernung der Augenmitten übereinstimme mit der Entfernung der Glasmitten und bei mittlerer Stellung der Augenaxen mit den optischen Axen der Gläser zusammen-

falle. Bei Anwendung schwächerer Glasnummern sind kleinere Abweichungen ohne Belang, bei kurzer Focallänge der Augengläser dagegen müssen dieselben nothwendig Abweichungen in der richtigen Einstellung der Augenaxen erzeugen und Verzerrungen der Netzhautbilder hervorrufen. Die falsche Stellung der Gläser giebt sich häufig symptomatisch kund durch Druck auf die Augen, Spannung der Augenmuskeln und bei leichter Reizbarkeit durch Kopfschmerz und Schwindel Das dauernde Tragen von Brillen mit falscher Gläserstellung bewirkt nicht selten Unsicherheit und Schielen. Es sind daher sowohl optische als cosmetische Rücksichten, welche uns veranlassen müssen, das Brillengestell dem Entfernungsgrade der Augen anzupassen. Es wird daher nicht ohne Nutzen seyn, ein Verfahren zu haben, die Entfernung der Augenmittelpunkte genau zu messen. Diefs kann auf mehrere Weisen geschehen. Ein einfaches Mittel besteht in Folgendem: Man nimmt zwei Streifen Kartenpapier, etwa 2 Zoll lang; an den Enden derselben steche man mit einer Nadel ein Loch durch und halte die andern Enden zwischen Finger und Daumen an der Stirne zusammen. Man bringe jedes dieser Löcher vor ein Auge und sehe nach einem entfernten Gegenstande; nun messe man die Entfernung der Löcher von einander, um sofort die Entfernung der Augenmittelpunkte zu erhalten (nach Hawkins).

Man wird mittelst dieser Methode die Entfernung der Augen mit hinreichender Genauigkeit messen können; allein sie eignet sich nicht zum Gebrauch des Optikers und Okulisten, weil sie einige Geschicklichkeit der Manipulation beansprucht, die bei den meisten Menschen nicht sofort vorausgesetzt werden darf. Smee hat deshalb für denselben Zweck ein kleines Instrument construirt, welches er Visuometer nennt (s. Smee: Das Sehvermögen im gesunden und kranken Zustande, ferner Ruete: Lehrbuch der Ophthalmologie). Diefs Visuometer besteht aus 2 Röhrchen, die einander genähert und von einander entfernt werden können, ohne ihren Parallelismus zu ändern. Beim Gebrauch wird das Instrument auf eine weifse Fläche gerichtet und

der Punkt bestimmt, für welchen die durch die beiden Rohre gesehenen Lichtkreise am deutlichsten sich zeigen. Bei Anwendung dieses Apparates zeigte es sich, daſs es vielen Personen nicht gelingen wollte, diesen Punkt, wo die Lichtkreise in einander übergehen und am hellsten sich zeigen, mit Sicherheit anzugeben. Ich habe deshalb später den kleinen Apparat, den Fig. 6 und 7 Taf. VI in $\frac{1}{3}$ Gröſse zeigen, construirt und in Gebrauch genommen. Er besteht aus den kurzen Röhrchen A und A_1, die an ihrem vordern Ende ein Paar Plangläser tragen, auf deren Mitten die verticalen Marken p und p_1 eingravirt sind. Die Röhrchen A und A_1 sind in ringförmige Fassungen eingeschraubt, welche mit den Federn B und B_1 verbunden sind. Letztere halten sie in dem gegenseitigen Abstande von etwa 3 Zoll. Durch die Schraube C können sie aber bis auf 2″ und mehr genähert werden. Beim Gebrauch stellt man sich vor einen Spiegel in derjenigen Entfernung, in welcher man das Spiegelbild der eigenen Augen vollkommen gut sieht, und bringt das Instrument dicht vor die Augen. Jedes Auge erblickt alsdann im Spiegel sein eigenes Spiegelbild und auf demselben das Spiegelbild der Marken p und p_1. Da die Augenaxen bei dem Fixiren der eigenen Bilder parallel seyn müssen, so hat man nur die Röhrchen so lange mittelst der Schraube C zu verschieben, bis die Marken p und p_1 die Pupillen halbiren. Der Abstand der Marken ist alsdann der Abstand der Augenmittelpunkte. Dieser Abstand wird an der Theilung des Stäbchens m abgelesen.

Die Beobachtung wird noch etwas erleichtert, sobald man den Spiegel in einem geschlossenen, geschwärzten Kästchen anbringt und die Ocularrohre A und A_1 mit den beiden Miren in die Vorderwand einsetzt. Der eine Ocularkopf kann fest, der andere beweglich seyn. Die Beobachtung und Ablesung geschieht auch hier auf die beschriebene Weise. Um den Kurz- und Weitsichtigen bei dieser Anordnung gerecht zu werden, muſs der Spiegel im Innern des Kastens gegen die Vorderwand verschoben werden können. Bei *dieser letzteren* Einrichtung wird es leichter,

eine feste Parallelstellung der Augenaxen zu bewahren, welche bei dem gezeichneten Apparate für manche Augen schwer ausführbar schien [1]).

VII. *Ueber die Bestimmung des galvanischen Leitungswiderstandes;*
von Dr. H. W. Schröder van der Kolk in Maestricht.

1. Methode.

Fast nirgendwo findet man in der practischen Physik mehr aus einander laufende Resultate, als bei der Bestimmung der galvanischen Leitungsfähigkeit der Metalle, wovon man sich durch eine Vergleichung der neuesten Untersuchungen hinreichend überzeugen kann. So fanden z. B. für das Silber Lenz 136,25, Matthiefsen 136,9 und Arndtsen 101,32, und für das Eisen die Werthe 17,74, 18,6 und 15,02, wobei der Widerstand des Kupfers = 100 gesetzt worden ist. Beim Aluminium fand Matthiefsen 43,6 und Arndtsen 51 bis 57, und gleiche Unterschiede findet man für die verschiedenen Metalle bei allen Experimentatoren. Nicht viel besser kommen die Bestimmungen des Coëfficienten der Widerstandsveränderung bei Temperaturerhöhung unter einander überein. Da diese Unterschiede viel zu grofs sind, um sich als Beobachtungsfehler erklären

1) Vorstehend beschriebene Instrumente werden in unserer Werkstatt für mathematische und physikalische Instrumente zu folgenden Preisen angefertigt:

Optometer nebst Stativ	15 Thlr.
dito ohne »	7 »
Ophthalmodiastimeter	4 »

Landsberg u. Parisius.

zu lassen, so hat es seinen Werth, genauer die Ursachen dieser Differenzen zu erforschen.

Diese können ihre Ursache haben:

1) in dem untersuchten Draht,

2) in der angewandten Methode.

Dafs die Ursache oft im Drahte selbst zu suchen ist, erhellt aus dem Umstande, dafs derselbe Experimentator bei zwei Drähten desselben Metalles zwei ganz verschiedene Resultate fand, wie z. B. Matthiefsen bei Kupfer.

No. 1 77,43
No. 2 72,06
No. 3 30,63.

Zuerst kommt hier die chemische Beschaffenheit in Betracht, deren Einflufs Pouillet und Matthiefsen hinreichend nachgewiesen haben.

Zweitens ist die physische Constitution zu erwähnen. Diefs war schon sehr wahrscheinlich geworden durch die Untersuchungen Thomson's [1]), der z. B. bei angeblich chemisch reinen Kupferdrähten die Widerstände 100; 96,1; 90,5 und 54,9 fand, und sogar von zwei Kupferdrähten spricht, deren Widerstände sich verhielten wie 7 : 22.

Ebenso fand Weber für den Widerstand in absoluten Einheiten:

Jacobi's Draht	2310,000
Kirchhoff's Draht	1916,000
Weber's Draht	1865,600
Galvanoplastisch niedergeschlagenes Kupfer	1684,000.

Dieser Einflufs war aber nicht mehr zu bezweifeln, da man fand, dafs Metalle nach Erwärmung einen anderen Leitungswiderstand zeigen, was z. B. Müller und Becquerel beobachtet haben. Letzterer fand sogar beim Silber eine Zunahme von 7 Proc., und wiewohl die Veränderung oft geringer war, beobachtete er immer eine Zu-, niemals eine Abnahme des Leitungswiderstandes. Hieraus ist abzuleiten, dafs starke galvanische Ströme, die den Draht merkbar erhitzen, auch dessen Leitungswiderstand verändern.

1) *Phil. Mag. Ser. IV, T.* 15. *p.* 472.

Später zeigte Wartmann noch den Einfluſs des Druckes auf die Conductibilität.

Aus diesen Betrachtungen folgt also, daſs die Leitungsfähigkeit von der chemischen und physischen Beschaffenheit der Drähte abhängig ist.

Da die physische Constitution jedoch sehr veränderlich ist, kann man demzufolge nicht viel mehr annehmen, als daſs eine Widerstandsbestimmung bei Metallen, das Quecksilber ausgenommen, nur gültig ist für den untersuchten Draht, in der Voraussetzung, daſs dieser keinen starken Einflüssen unterworfen worden sey. Im Allgemeinen haben also Widerstandsbestimmungen der verschiedenen Metalle wenig Werth.

Auf die erhaltenen Resultate ist natürlich von groſsem Einfluſs die Wahl der Methoden. Man kann diese im Allgemeinen in zwei Classen theilen:

1) wo der Widerstand verglichen wird mit einem andern Widerstand,

2) wo man diese aus Veränderungen der Stromstärke bestimmt.

In die erste Classe gehört die Methode, wo der Strom nach Herausnahme des Widerstandes, z. B. durch einen Rheostat, auf die vorige Intensität zurückgebracht wird, die Differentialmethode und die Wheatstone'sche, später von Kirchhoff und Matthieſsen modificirte Drahtcombination.

Bei dieser Methode wird der Widerstand immer durch einen anderen gemessen, wofür gewöhnlich ein Rheostat angewandt wurde. Aber schon in seiner Construction hat dieses Instrument viele Mängel, wie zum Beispiel der schleifende Contact der Feder, der nicht zu stark seyn darf; die oft unvollkommene Berührung zwischen der Spirale und dem kupfernen Cylinder, vorzüglich wenn dieser nicht ganz rein ist; das allmähliche Verlängern des Drahtes u. s. w., weshalb auch schon Jacobi eine andere Einrichtung vorschlug und Becquerel, Kirchhoff und Andere eine sogenannte Widerstandsbank anwandten. Indessen wurde der

Rheostat in letzterer Zeit von Hrn. Arndtsen und Willibald Schmidt wieder angewandt. Ueberdiefs beruht alles auf der Proportionalität zwischen Länge und Widerstand, was in der Praxis schwer zu erreichen ist, da man sich niemals weder auf die gleiche Dicke, noch auf die gleiche Conductibilität des Drahtes verlassen kann. Zwar kann man successive Abschnitte des Drahtes mit einem Etalon vergleichen, wie z. B. Willibald Schmidt[1]) der diesen Widerstand successive den Drahtlängen 1135, 1155, 1125, 1150, 1135, 1140 gleich fand, wo also noch Differenzen von $\frac{1}{38}$ vorkommen. Jedenfalls bleibt es aber unmöglich, diese Correction genau anzubringen, da man den Draht zwar in mehrere gleiche Theile theilen kann, aber nichts desto weniger ganz ungewifs bleibt hinsichtlich der gleichen Conductibilität in jedem Abschnitte.

Demzufolge sind die Methoden, wo der Widerstand durch die Stromstärke gemessen wird, denen der ersten Classe bei Weitem vorzuziehen, da man diese Stärke mit grofser Genauigkeit messen kann. Hiemit haben vorzüglich Hr. Lenz und Hr. Weber sich beschäftigt, die beide Inductionsströme, welche immer in nahe gleicher Gröfse hervorgebracht werden können, angewandt haben.

In den elektrodynamischen Maafsbestimmungen sind bekanntlich die beiden Weber'schen Methoden, die Multiplications- und die Zurückwerfungsmethode, beschrieben, welche letztere bei der Vergleichung der Leipziger Etalons angewandt worden ist.

Wiewohl diese Methode theoretisch allen Anforderungen entspricht, hat sie doch in practischer Hinsicht ihre Beschwerden, unter welche vorzüglich die sehr langwierige Rechnung zu zählen ist. Bei dem seltenen Falle einer Vergleichung der Etalons ist diese Schwierigkeit weniger erheblich, bei einer nur etwas ausgebreiteten Reihe von Widerstandsmessungen wird dieser Mangel hingegen sehr fühlbar. Defswegen wurde bei den weiter unten beschriebenen Bestim-

1) Pogg. Ann. Bd. 107, S. 539.

mungen statt der Weber'schen eine andere mir von Dr. J. Bosfcha mitgetheilte Methode angewandt.

Diese beruht auf dem folgenden Principe: Man theilt einen Strom in zwei Zweige, deren Widerstände a und b (Fig. 10 Taf. II) sind, dann ist die Relation der Intensitäten in b und d[1]) $=\frac{a}{a+b}$.

Nennt man den Hauptstrom J, so ist demzufolge die Stromstärke in b

$$i=\frac{a}{a+b}J \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a).$$

Vergröfsert man den Widerstand in b, so wird, wenn J dieselbe bleibt, i abnehmen; man kann aber auf vielfache Weise, z. B. durch Verringerung des Widerstandes in d, J dergestalt zunehmen lassen, dafs i, trotz der Vergröfserung von b, seinen Werth behält. Sey m die Zunahme von b, und J' der Werth, welchen man der Stromstärke im Hauptzweige geben mufs, um i auf seinen Werth zurückzubringen, so ist

$$i=\frac{a}{a+b+m}J' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (b)$$

oder in Verbindung mit (a)

$$\frac{a}{a+b}J=\frac{a}{a+b+m}J'$$

und

$$\frac{m}{a+b}=\frac{J'}{J}-1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (c).$$

Die Relation $\frac{m}{a+b}$ läfst sich demzufolge bestimmen, wenn J und J' mittelst einer Tangentenbussole gemessen werden, und sich in b ein Galvanometer befindet, das aber nur der Bedingung bei gleicher Intensität gleiche Abweichung zu geben, zu entsprechen braucht. Ebenso hat man bei Einschaltung eines anderen Widerstandes m'

$$\frac{m'}{a+b}=\frac{J''}{J}-1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (d).$$

Aus (c) und (d) findet man dann

1) In der Figur ist der Widerstand des Hauptstromes irrthümlich auch mit a bezeichnet. (P.)

$$\frac{m'}{m} = \frac{\frac{J''}{J} - 1}{\frac{J'}{J} - 1} = \frac{J'' - J}{J' - J} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (e).$$

Mittelst dieser Methode kann man also leicht den Quotient zweier Widerstände bestimmen. Es ist leicht einzusehen, dafs die Methode desto genauere Resultate geben wird, je mehr J' und J'' von J verschieden sind, oder mit andern Worten, je gröfser m ist im Verhältnifs zu b. Da die empfindlichen Rheoskope aber meistens einen grofsen Widerstand besitzen, bekommt b schon hierdurch einen grofsen Werth, und die Methode würde also nur bei der Anwendung sehr grofser Widerstände ihre Anwendung finden können.

Dieser Schwierigkeit ist aber leicht abzuhelfen durch eine zweite Nebenschliefsung in f Fig. 11 Taf. II. Sey der Widerstand zwischen e und g, zusammen mit dem zwischen c und h, gleich p, der des Multiplicators M gleich g, so ist der Quotient ohne Nebenschliefsung in f

$$\frac{J'}{J} - 1 = \frac{m}{a+p+g}.$$

Ist diese aber angebracht, so erhält man statt des grofsen Widerstandes g, den Werth $\frac{fg}{f+g}$, welcher, wenn g grofs ist in Vergleichung mit f, gleich f gesetzt werden kann. Man hat also

$$\frac{J'}{J} - 1 = \frac{m}{a+p+f},$$

und diesen letzten Widerstand kann man immer hinreichend verringern, um dem Quotienten einen grofsen Werth zu geben.

Meistens wird es unmöglich seyn, bei den beiden Bestimmungen, aus welchen der Quotient $\frac{m}{a+b}$ berechnet wird, die Stromstärke im Multiplicator auf genau gleiche Gröfse zu halten. Man kann aber leicht kleine Differenzen beibehalten, und annehmen, dafs die Stromstärke im Multiplicator bei diesen geringen Unterschieden den Ablesungen

direct proportional sey. Um also die Bestimmungen auf gleiche Stromstärke zu reduciren, müssen die corrigirten Ablesungen der Tangentenbussole durch die des Multiplicators dividirt werden.

Das Galvanometer, wodurch J, J' und J'' bestimmt werden, mufs mit grofser Genauigkeit die Intensitäten angeben, was bei den andern nicht erforderlich ist, da dieses Instrument stets nahezu gleiche Ablesungen giebt.

Noch ist zu bemerken, dafs auch hier bei nahe gleicher Gröfse der beiden Widerstände, die Genauigkeit der Methode sehr zunimmt. Man subtrahirt J von J' und J'', und je mehr diese übereinkommen, desto geringeren Einflufs werden Fehler in J auf den Quotienten ausüben. Sind sie einander gleich, so verschwindet dieser Einflufs völlig.

Im Allgemeinen mufs jede Methode von Widerstandsmessung folgenden drei Bedingungen genügen:

1. Der Widerstand mufs bestimmt werden durch die Stromstärke.

2. Die Bestimmung mufs unabhängig seyn von den Stromschwankungen, welche während der Bestimmung durch Veränderungen im Elektromotor verursacht werden.

3. Der Strom mufs so schwach seyn, dafs man keine merkliche Wärmezunahme und daraus folgende Widerstandsveränderung zu befürchten hat. Die Weber'sche Methode und die hier beschriebene genügen beide der ersten Bedingung und verdienen deswegen den Vorzug vor allen Methoden der ersten Gattung.

Der zweiten wird genügt durch die gleichzeitige Ablesung des Multiplicators und der Tangentenbussole. Eine Stromschwankung wird demzufolge zugleich angezeigt und in Rechnung gebracht. Bei der Weber'schen war die elektromotorische Kraft constant, da hier Inductionsströme angewandt wurden. Der dritten Bedingung entsprechen beide, da man bei den zwei Methoden den Strom beliebig schwächen kann.

In dieser Hinsicht sind beide Methoden als von gleichem Werth zu betrachten. In dem Folgenden hoffen wir aber

zu zeigen, dafs die Bosfcha'sche Methode in practischer Hinsicht einige Vorzüge besitze.

2. Einrichtung der Versuche.

Die Instrumente waren aufgestellt im Sectionszimmer der Anatomie zu Utrecht.

Der Strom eines Daniell'schen Elementes *B* (Fig. 12, Taf. II) durchlief erst die Windungen der Tangentenbussole *T*, deren Abweichungen mittelst Fernrohr und Scale in *K* bestimmt wurden. Mittelst des Commutators konnte man den Strom auch in entgegengesetzter Richtung durch die Bussole leiten. In *D* verzweigte sich der Strom; ein Theil ging direct nach *E*, der andere dagegen nach dem Multiplicator *M* (Ablesung mittelst Fernrohr und Scale in *L*) durchlief in *R* den zu untersuchenden Widerstand, um nach Vereinigung mit *DE* in *E*, nach *B* zurückzukehren.

In *ON* war ein Nebenzweig angebracht, da die Methode sonst, des grofsen Widerstandes in *M* wegen, zu ungenaue Resultate geben würde. In Vergleichung mit Fig. 11 ersieht man, dafs *B*, *T*, *M* und *R* ihre Bedeutung beibehalten, indem *ec* durch *ED* und *gh* durch *ON* vertreten ist. *W* ist ein Regulator, um die Stromstärke in *M* immer auf gleichen Werth zurückzubringen. Um die Nadel der Tangentenbussole schnell zu beruhigen, war in *P* eine kupferne Spirale aufgestellt worden, durch welche man den Strom der Batterie *Q* mittelst des Commutators *S* in beiden Richtungen führen konnte. Man hatte also eine Ampère'sche Solenoïde, welche die Nadel nach Belieben anzog oder abstiefs.

Die ganze Bestimmung bestand demgemäfs in den Ablesungen der beiden Galvanometer. Da man dem Multiplicator *M* stets nahezu gleiche Abweichung gab, war hier keine Correction an den Ablesungen anzubringen, welche den kleinen noch übrig bleibenden Differenzen der Stromstärke proportional zu setzen waren. Das Fernrohr *L* hatte eine 30malige Vergröfserung, und die Scale war ein in Millimeter getheiltes Metermaafs.

Aus den Ablesungen der Tangentenbussole T mufste man aber mit der gröfsten Genauigkeit die Stromstärke berechnen können, da hieraus der Quotient der Widerstände abgeleitet wurde.

Das Instrument war vom Mechanikus Olland in Utrecht verfertigt und zwar mit vieler Sorgfalt. Es bestand in einer Tangentenbussole, worin die mit einem Glasspiegel versehene Nadel an einem Coconfaden aufgehangen war. Die Nadel war durch einen sie umgebenden Glaskasten vor Luftströmungen geschützt. Die Dimensionen waren:

Durchmesser der Windungen	600^{mm}
Anzahl der Windungen	10
Dicke der Drähte	2
Länge der Nadel	40
Dicke des Spiegelglases	3,6
Dicke der Glasplatte	2,0
Distanz der Scale vom Spiegel	2240.

Die Ablesung geschah mittelst eines Fernrohrs mit 58maliger Vergröfserung und einer 12 Decimeter langen in halbe Millimeter getheilten Scale. Zehntel dieser Abtheilungen wurden geschätzt, und da man also $\frac{1}{24000}$ der Länge oder $\frac{1}{20}$ Millimeter bestimmte, mufsten alle Correctionen, welche diese Gröfse überschritten, berechnet werden.

Diese Correctionen waren folgende:

1. Die Tangenten der doppelten Winkel mufsten auf die der einfachen Winkel reducirt werden mittelst der Formel

$$d = e\left(\tfrac{1}{2} - \tfrac{1}{8}\frac{e^2}{a^2} + \tfrac{1}{16}\frac{e^4}{a^4} \ldots\ldots\right)$$

wo a die Distanz zwischen Spiegel und Scale, e die wahrgenommene, d die corrigirte Ablesung in Scalentheilen bedeutet.

Die Correction $-\frac{1}{8}\frac{e^3}{a^2}$ wurde sogleich an den Beobachtungen angebracht.

2. Das folgende Glied der Reihe $\frac{1}{16}\,\frac{e^4}{a^4}$.

3. Die Stromstärke ist den Tangenten der Abweichungen nicht genau proportional.

Da die Windungen eine merkliche Breite hatten, wurde die von Bosfcha integrirte Bravais'sche Formel angewandt.

Bei der Bravais'schen Formel sind die höheren Potenzen des Quotienten $\frac{e}{R}$ vernachlässigt, deren Einflufs auf das Resultat sich bei der Berechnung als unmerkbar ergab.

4. Bei der Anwendung eines Glasspiegels wird der Strahl parallel mit sich selbst verrückt, welche Verschiebung von der Dicke und dem Brechungsquotienten des Glases abhängt.

Sey p die Dicke des Glases,
n der Brechungsquotient, so ist die Correction

$$= p\,\frac{e}{a}\left(\frac{n-1}{n} + \frac{n^3-1}{8n^3}\,\frac{e^3}{a^2}\right),$$

wo e und a ihre frühere Bedeutung besitzen.

5. Ebenso wurde der Strahl von der vor der Nadel aufgestellten Glasplatte verrückt.

Sey p wieder die Dicke, n der Brechungsquotient, so ist

$$\text{Corr.} = p\,\frac{e}{2a}\left(\frac{n-1}{n} - \frac{2n^3-3n^2+1}{2n^3}\,\frac{e^2}{4a^2}\right)$$

6. Bei der Berechnung des Einflusses einer etwaigen prismatischen Form des Glasspiegels, ergab sich, dafs dieser Fehler eliminirt wird durch Ablesungen an beiden Seiten des Nullpunktes.

7. Der Einflufs der Torsion kann $= 0$ betrachtet werden, da man diese als den Ausschlägen genau proportional betrachten kann.

8. Die Aufstellung von Fernrohr und Scale geschah auf folgende Weise.

Man bestimmte den Punkt der Scale, der gerade unter die Axe des Fernrohrs zu liegen kam, und stellte letzteres

so, dafs dieser vom Spiegel reflectirte Punkt mit dem in der Mitte des Feldes aufgespannten Faden zusammenfiel. Nun mufste die Scale noch senkrecht auf die Axe des Fernrohrs gestellt werden, was man leicht auf folgende Weise erreichen kann.

Man befestige in *J* Fig. 13 Taf. II ein kleines Stück Spiegelglas gerade unter der Axe des Fernrohrs. Nachdem dieses senkrecht auf den Spiegel gestellt ist, wird in *O* ein Draht dergestalt aufgehängt, dafs sein im Spiegel reflectirtes Bild mit dem Faden des Fernrohrs zusammenfällt. Der Faden wird aber auch vom Spiegel der Scale nach *OIGH* reflectirt, und nur wenn beide Spiegelflächen einander genau parallel sind, werden beide Bilder zusammenfallen. Man hat also nur die Scale zu verdrehen, bis diefs eintritt. Da hier aber der Parallelismus zwischen Spiegel und Scale vorausgesetzt wird, mufs die Scale ganz flach seyn, und übrigens läfst sich der Fehler eliminiren bei Wiederholung der Beobachtung bei umgelegter Lage des Spiegels. Statt des Drahtes kann man bisweilen mit Vortheil eine Flamme anwenden.

Auf diese Weise waren alle Correctionen, welche bei einer Bestimmung des Quotienten der Intensitäten in Betracht kommen, und von welchen die drei letzten unmerklich sind, berechnet.

Die erste wurde für jede Beobachtung besonders berechnet.

Die übrigen vier wurden für 100 bis 100^{mm} im Voraus berechnet. Man fand somit folgende Tabelle, deren Correctionen in Millimeter angegeben sind.

Abl. Unt.	Corr. No. 2.	No. 3.	No. 4.	No. 5.	Summe
1200	+ 0,77	+ 0,36	+ 0,73	+ 0,20	+ 2,06
1000	0,31	0,21	0,60	0,16	1,28
800	0,10	0,10	0,48	0,13	0,81
600	0,02	0,04	0,36	0,10	0,52
400	0,00	0,01	0,24	0,07	0,32
200	0,00	0,00	0,12	0,03	0,15

Hieraus erhellt, daſs diese Correctionen nicht zu vernachlässigen sind, da man sie bei der Tangentenbussole $\frac{1}{20}$ mm schätzen kann.

Die Beobachtung geschah nun auf folgende Art:

Nachdem der Nullpunkt des Multiplicators bestimmt war, wurde der Strom geschlossen, und beide Galvanometer nach Beruhigung der Nadel zugleich abgelesen, was sogleich bei entgegengesetztem Ausschlag der Tangentenbussole wiederholt wurde. Zuletzt wurde der Strom geöffnet und der Nullpunkt des Multiplicators nochmals bestimmt. Dieſs wurde nun bei Einschaltung eines andern Widerstandes wiederholt, wobei die Ablesungen des Multiplicators immer möglich gleich gehalten wurden.

An den Differenzen der beiden Ablesungen der Tangentenbussole wurden nun erst Correction 1 und darauf die aus der Tabelle angebracht. Der Quotient, nach Division dieser Zahlen durch die der Multiplicatorablesungen, wurde der Stromstärke proportional gesetzt.

Sey J' ihre Stromstärke bei Einschaltung des Etalons
J'' » » » » der Copie
J''' » » » » von beiden hinter einander
J^{iv} » » » » von beiden neben einander
m der Widerstand des Etalons
n » » der Copie,

so folgt aus der oben gefundenen Formel

$$\frac{m}{n} = \frac{J'''-J'}{J'''-J''} \text{ und } \frac{m}{n} = \sqrt{\frac{J''-J^{\text{iv}}}{J'-J^{\text{iv}}}}$$

Bei dem hier mitgetheilten Beispiel sind alle Angaben in Millimeter.

Vergleichung von Copie No. 2 und No. 3 am 11. Aug. No. 3 und No. 2 hinter einander.

Multiplicator.

Nullpunkt		Abweichung
166,60	607,2 607,9	607,55
164,05	606,1 606,1	606,10
165,32		606,82
		165,32
		441,50

Tangentenbussole.

1140,50 1140,70 1140,50	1140,60	Corr. No. 1.	1051,70 14,39 1037,31
88,85 88,75 89,00	88,90	Uebrig. Corr.	1,41 1038,72
	1051,70		

$$J''' = \frac{1038,72}{441,50} = 2,35273 \text{ (log. } 0,37157).$$

Man fand ebenso

$$J' = 1,50257$$
$$J'' = 1,53887$$
$$J''' = 2,35273$$
$$J^{iv} = 1,10310$$

$$\frac{\text{No. 3}}{\text{No. 2}} = \frac{J''' - J'}{J^{iv} - J'} = \frac{0,85016}{0,81386} = 1,04460$$

$$= \sqrt{\frac{J'' - J^{iv}}{J' - J^{iv}}} = \frac{0,43577}{0,39947} = 1,04447$$

$$\text{Im Mittel} = 1,04453$$

Die Rechnung wird noch viel erleichtert durch Anwendung der Gauss'schen Logarithmen, da bei der Berechnung J', J'', J''' und J^{iv} stets in Logarithmen bekannt sind.

3. Untersuchung der Etalons.

Da man bei dieser Methode eines constanten Widerstandes bedarf, so war mein erster Zweck, nachdem die Instrumente aufgestellt waren, die Leipziger Copien in dieser Hinsicht zu untersuchen. Es versteht sich, daſs diese nur bei schwachen Strömen anzuwenden sind, bei längerem Gebrauche hatte Hr. Quintus Icilius in diesem Falle dennoch bei Kupfer- und Platinadrähten eine Widerstandszunahme gefunden. Lieſs sich schon hieraus ableiten, daſs man sich nicht unbedingt auf die Leipziger Copien verlassen konnte, so war weiter noch folgender Einwand zu machen. Für jede Copie werden zwar die Beobachtungen mitgetheilt, durch welche sie mit dem Leipziger Standard-Etalon verglichen wurde, aber niemals die Temperatur, wobei dieſs geschah. Haben beide Copien gleichen Coëfficienten für die Widerstandszunahme bei Temperaturerhöhung, so ist diese zwar ohne Einfluſs auf ihr Verhältniſs; da jedoch der Widerstand der Kupferdrähte sehr verschieden seyn kann, läſst sich dieſs *a priori* nicht behaupten, und um so weniger, da der Jacobi'sche Etalon von Kupfer und die Copien von Messing sind. Die Zahl, welche den absoluten Widerstand einer Copie angiebt, gilt also nur bei einer bestimmten Temperatur, und ist für jede andere zu groſs oder zu klein, und da weder diese Temperatur, noch dieser Coëfficient bei den Copien bekannt ist, so bleibt es unmöglich, diese Correction anzubringen.

Dieser Fehler ist nicht zu vernachlässigen. Gesetzt man habe einen Kupferdraht und einen von Messing von genau gleichem Widerstand bei 25° gefunden, und

$$\text{z. B.} = 19000 \cdot 10^7 \, \frac{\text{mill.}}{\text{sec.}},$$

so werden diese bei 15°, wenn man nach Arndtsen für Kupfer den Coëfficienten 0,0036 und für Messing 0,0016 annimmt,

der Kupferdraht	$= 18342\ 10^7$	
der Messingdraht	$= 10702\ 10^7$	
Unterschied	$= \quad 360\ 10^7$,	

d. i. nahe $\frac{1}{50}$ des ganzen Werthes.

Um aber die Veränderlichkeit der Copien mittelst dieser Methode zu untersuchen, wurden Copie No. 3 aus Leyden mit Copie No. 2 aus Utrecht unter einander verglichen. Von diesen war die erste oft, die zweite noch nicht gebraucht worden.

Nach den Leipziger Angaben war:

Widerstand der Leyden'schen Copie No. 3 $= 60717\ 10^5$
» der Utrecht'schen » No. 2 $= 60158\ 10^5$

also

$$\frac{\text{No.}3}{\text{No.}2} = 1{,}00929.$$

Die directen Vergleichungen am 28. und 29. Juni ergaben

28. Juni		1,0777
29. »	1. Ser.	1,0762
	2. Ser.	1,0742

$$\text{Im Mittel } \frac{\text{No.}3}{\text{No.}2} = 1{,}07603$$

Dieser Unterschied läſst sich unmöglich durch Beobachtungsfehler erklären, und zeigt also, daſs die Leyden'sche Copie No. 3 durch den Gebrauch sehr an Widerstand zugenommen hat.

Diese Zunahme wurde noch von anderen Beobachtungen angedeutet. Wiederholt war mit der Leydner Copie die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes bestimmt. So fand Bosſcha vor einigen Jahren, bei Anwendung der Leipziger Angaben,

		$e = 10258\ 10^7$
Im Oct. 1858	fand ich	$9233\ 10^7$
Im Nov. 1859	» Bosſcha	$10008\ 10^7$,

welche Differenzen sich nur aus Veränderungen der Copien erklären lassen, da die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes gewiſs für constant zu halten ist.

War es demzufolge ausgemacht, daſs die Copien auf

die Dauer ihren Widerstand ändern, so wunderte mich dennoch, daſs die Uebereinstimmung der Resultate vom 28. und 29. Juni nicht gröſser war, da die Methode zweifelsohne eine gröſsere Genauigkeit zuläſst. So lange aber nur zwei Copien verglichen wurden, war es unmöglich zu ermitteln, ob diese Unterschiede den Beobachtungsfehlern oder Widerstandsänderungen zuzuschreiben waren. Bald aber ergab sich die Gelegenheit die Untersuchungen an Copie 5, welche dem Deventer'schen physikalischen Cabinet gehört, fortzusetzen.

Man konnte nun unter einander die drei folgenden Copien vergleichen:

Copie No. 3 aus Leyden 60717 10^5 $\frac{\text{mill.}}{\text{sec.}}$
» No. 2 » Utrecht 60158 10^5
» No. 5 » Deventer 59440 10^5 nach den Leipziger Angaben.

Erst wurde No. 3 mit No. 2 verglichen, wobei successive jede allein, beide hinter und nebeneinander in die Leitung gebracht wurden. Auf gleiche Art wurde No. 3 mit No. 5 und No. 5 mit No. 2 verglichen. Eine vollständige Bestimmung bestand demgemäſs aus zwölf Beobachtungen. Man hat hiebei den groſsen Vortheil die Genauigkeit der Beobachtungen controliren zu können, da das Verhältniſs zwischen den drei Copien, deren Widerstände am meisten verschieden waren, immer dem Producte der beiden andern gleich seyn muſste.

Es ergaben sich folgende Quotienten:

1859.	$\frac{\text{No. 3}}{\text{No. 2}}$	$\frac{\text{No. 2}}{\text{No. 5}}$	$\frac{\text{No. 3}}{\text{No. 5}}$	$\frac{\text{No. 3}}{\text{No. 2}} \times \frac{\text{No. 2}}{\text{No. 5}}$	Controle
Nach Leipz. Ang.	1,00930	1,01207	1,02149		
11 Aug. Vorm.	1,04453	1,00302	1,04769	1,04767	0,00002
» » Nachm.	1,04308	1,00307	1,04567	1,04627	0,00060
12 »	1,04162	1,00161	1,04354	1,04329	0,00025
17 »	1,04033	1,00428	1,04516	1,04470	0,00046
25 »	1,04004	0,98872	1,02842	1,02831	0,00011

Aus diesen Beobachtungen kann man ableiten, daſs der Widerstand des Kupfers eine sehr veränderliche Gröſse

ist, und sogar von schwachen Strömen in kurzer Zeit verändert wird. Diese Veränderlichkeit erreichte zwar selten $\frac{1}{100}$ des [illegible]nzen Werths, weshalb sie auch bei Anwendung der f[illegible]en wenig genauen Methoden unbemerkt bleiben mufste; wo man aber, der Controle gemäfs, wenigstens auf $\frac{1}{1000}$ gewifs ist, kann man eine Differenz von $\frac{1}{100}$ nicht länger Beobachtungsfehlern zuschreiben.

Man ist dann wohl genöthigt diese Ursache in einer veränderten molecularen Constitution zu suchen; den Temperaturveränderungen ist sie keineswegs zuzuschreiben, da diese nahe Null waren.

Die Zunahme der Leydener Copie No. 3 ergiebt sich sowohl aus der Vergleichung mit No. 2 als mit No. 5. Schwer ist es aber insbesondere die Veränderungen der Copien anzugeben, da man sie dazu mit völlig constanten Widerständen hätte vergleichen müssen, und hier nur Verhältnisse bestimmt worden sind, deren Veränderungen sowohl in der einen als in der anderen Copie liegen kann. Das regelmäfsige Abnehmen der Verhältnisse $\frac{\text{No. 3}}{\text{No. 2}}$ und $\frac{\text{No. 3}}{\text{No. 5}}$ zeigt aber, dafs No. 2 und No. 5, die beide nicht oder wenig gebraucht waren, eine gröfsere Widerstandszunahme erfuhren als No. 3, die früher schon viel stärker exponirt worden war.

Von dieser letzten No. 3 kann ich noch Folgendes bemerken.

Der Widerstand ist nach Leipziger Angabe	60717	10^5 [illegible]
Bestimmung Oct. 1858	68736	10^5
Nach Vergleichung mit der Utrechter Copie No. 2, welche als unverändert betrachtet wurde, Juni 1859	64748	10^5
Nach Vergleichung mit der Deventer Copie No. 5, welche als unverändert betrachtet wurde, 11. August 1859	62260	10^5

No. 3 war an diesem Tage auch mit der Utr. Copie verglichen; da diese aber seit

Juni viel gebraucht worden, konnte man sich auf sie weniger verlassen.

Bestimmung 4.	November	1859	61760	62240 10^5
» 5.	»	»	62720	

Hieraus scheint zu folgen, dafs die Leydener Copie No. 3, nachdem sie erst durch starke Ströme von 8 bis 10 Daniell'sche Elemente sehr an Widerstand zugenommen hatte, allmählich zu dem vorigen Betrage zurückkehrte. Von Juni bis August hat sich der Widerstand viel, und von August bis November nur wenig geändert, wovon die Ursache vielleicht in dem Umstande zu suchen ist, dafs die Copie von Juni bis August fast nicht, und von August bis November oft angewandt worden ist.

Hatte man also schon früher gefunden, dafs man sich auf die Dauer nicht auf die Leipziger Copie verlassen konnte, so folgt aus diesen Bestimmungen, dafs sie sogar zu veränderlich sind, um bei einer Methode, die leicht eine Genauigkeit von $\frac{1}{1000}$ zuläfst, angewandt werden zu können.

Ohne Zweifel ist die Genauigkeit aber weiter zu führen, da man unter ziemlich ungünstigen Umständen beobachten mufste. Die Galvanometer konnten nicht auf isolirten Stativen aufgestellt werden, und wurden häufig gestört von vorbeifahrenden Wagen, da das Local mitten in der Stadt gelegen war. In dessen Nähe wurde oft gezimmert, und überdiefs machten viele magnetische Störungen, vorzüglich im September, den Nullpunkt oft sehr ungewifs. Dieser wurde immer vor und nach dem Schliefsen des Stromes abgelesen, und wenn eine Differenz sich ergab, wurde das Mittel genommen. Nichts versicherte aber, dafs die Nadel sich regelmäfsig fortbewegt hatte, und war dieses nicht der Fall, so wurde immer ein fehlerhafter Nullpunkt eingeführt.

Hat man dagegen ganz feste Stative, empfindliche Galvanometer und starke Fernröhre, so würde diese Methode vielleicht ohne Schwierigkeit eine Genauigkeit von $\frac{1}{10000}$ erreichen lassen. Vortheilhaft ist es dann aber, den Strom nicht nur in der Tangentenbussole, sondern in der ganzen Leitung umzukehren, da man dann auch für den Multipli-

dop[illegible]lte Ausschläge erhält, und Veränderungen des [illegible]an[illegible] grofsentheils eliminirt werden, die man übrigens [illegible]n[illegible]dung eines dritten Magnetometers ganz heraus[illegible]al[illegible]nte.

[illegible]ergleicht man hiermit die Weber'sche Methode, so [illegible]a diese keineswegs eine gröfsere Genauigkeit gewähren [illegible]en. Diese hängt ab von den Ablesungen, für welche [illegible] zwar bei beiden Meth[illegible] gleiche Scale und Fernrohre anwenden kann, die [illegible]h bei der beschriebenen Methode Beziehung haben auf die ruhende Nadel, während bei der anderen Methode Elong[illegible]ionen der Schwingungen abgelesen werden, was gewifs nicht mit gleicher Genauigkeit geschehen kann. Aus den Beobac[illegible]tungen selbst sind die Methoden nicht zu vergleichen, da eine Vergleichung zwischen den Copien, wie die mitgetheilte, bei der Weber'schen Methode nicht vorlag.

Zwar kommen die zwei Zahlen aus je drei der vier Bestimmungen bei beiden Methoden immer sehr gut überein, aber diefs ist nur ein sehr schwacher Beweis. Von den drei gegebenen Gröfsen sind in beiden Fällen zwei dieselben, und ein Fehler in diesen zwei Bestimmungen ist also ganz ohne Einflufs. Ferner ist es leicht einzusehen, dafs ein Fehler in den zwei anderen einen nur sehr geringen Einflufs auf das Resultat haben wird, sogar einen ganz verschwindenden, wenn beide Widerstände einander gleich sind. Wiewohl immer nur schwache Ströme angewandt wurden, war es dennoch der grofsen Genauigkeit wegen, welche die Methode gewähren kann, der Mühe werth, den Einflufs der vom Strome entwickelten Wärme zu untersuchen. Es stellte sich aber heraus, dafs diese bei nahe gleicher Gröfse der zwei untersuchten Widerstände ganz unmerklich ist, und dafs es nur im Falle, wenn diese sehr verschieden sind, vortheilhaft seyn kann den Zweig *a* Fig. 10 Taf. II in ein Wasserbad zu stellen, um zu grofse Wärmezunahme zu verhindern. Durch den Strom werden zwar bei jedem Etalon Wärme und Widerstand etwas steigen; macht man den Strom aber immer von gleicher Gröfse und Dauer, so

wird auch diese Zunahme constant bleiben. Da diese und alle übrigen Correctionen, so wie die beschriebenen Resultate hier nur im Auszuge mitgetheilt sind, so mufs ich für die weitern Details auf meine Dissertation hinweisen.

4. Untersuchung des Quecksilbers.

Die im vorigen Abschnitte mitgetheilten Resultate zeigen, dafs bei den Leipziger Etalons auf keinen constanten Widerstand zu rechnen ist, und dafs es demzufolge auch unmöglich ist, mittelst dieser Copien den absoluten Widerstand des Quecksilbers zu bestimmen. Für practische Zwecke ist diefs auch weniger nothwendig, da man nur eines constanten Widerstands bedarf, um zwei verschiedene Widerstände genau vergleichen zu können. Da nun Kupfer diefs nicht zu gewähren scheint, wollte ich Joule's Beispiel folgen und Etalons von Quecksilber anwenden, bei deren Gebrauch es aber höchst nothwendig war, den Coëfficient der Widerstandsverminderung bei Temperaturzunahme zu bestimmen, was der zweite Theil dieser Untersuchungen war.

Zu dieser Bestimmung mufste man den Widerstand einer Quecksilbersäule bei verschiedenen Temperaturen mit einem constantem Widerstand vergleichen und demzufolge hier sogleich Quecksilberetalons anwenden. Dieses Metall ist dem Kupfer für diese Zwecke ohne Zweifel vorzuziehen, da man hier keine Veränderungen der molecularen Constitution zu fürchten hat.

Diese Etalons bestanden aus zwei Barometerröhren, welche horizontal auf einem Brett befestigt wurden und deren Enden vertical umgebogen waren. In diesen wurden zwei eiserne Stäbchen von 8^{mm} Dicke befestigt, welche oben mit zwei kupfernen Schrauben versehen waren zur Aufnahme der Leitungsdrähte. Der obere Theil der eisernen Stäbchen war mit Firnifs bestrichen, damit die Oberfläche des Contacts nicht zunehme bei erhöhter Temperatur und Ausdehnung des Quecksilbers.

Die früheren Bestimmungen dieses Coëfficienten ergaben

Edm. Becquerel	0,001036
Müller	0,001045.

Diese stimmen zwar sehr gut überein; die geringe Uebereinstimmung ihrer übrigen Resultate mit denen Arndtsen's, der das Quecksilber nicht untersuchte, schwächt aber doch einigermafsen das Zutrauen zu diesen Angaben. Um so weniger war also eine neue Untersuchung für überflüssig zu halten, da dieser Coëfficient beim Gebrauche der Etalons seine Anwendung findet.

Hierzu wurde eine vielfach umgebogene, mit Quecksilber gefüllte Röhre in einem Wasserbade erhitzt, und sein Widerstand bei verschiedenen Temperaturen mit den Quecksilberetalons verglichen. Das Wasserbad war ein kupfernes Gefäfs mit doppelter Wand, worin das mittelst einer Spiritusflamme erhitzte Wasser fortwährend in Bewegung gehalten wurde, um die Temperatur gleichmäfsig zu halten.

In den beiden Enden der Röhren befanden sich zwei eiserne Stäbchen, 4^{mm} dick, welche, ausgenommen an ihrem unteren Theile, mit Mastix bedeckt waren. Die freie Oberfläche des Eisens war also immer unter dem Quecksilberniveau, um eine Zunahme des Contacts bei der Ausdehnung des Quecksilbers zu verhindern. Die Stäbchen selbst waren oben in kupfernen Schrauben befestigt, die zugleich zur Aufnahme der Leitungsdrähte dienten.

Die Röhre war also abwechselnd in oder aus der Leitung, wenn die Leitungsdrähte zugleich oder vermittelst der Quecksilberröhre verbunden wurden. Dadurch wurde aber keineswegs der reine Widerstand der Säule gefunden, sondern vermehrt mit dem des Eisens und des Contactes. Deswegen wurde eine zweite Röhre von kürzerer Länge und gröfserem Durchmesser im Calorimeter neben der andern aufgehängt, und gleichfalls mit zwei eisernen Stäbchen versehen. Im Ganzen hatte man also vier eiserne Stäbchen, die sich aus dem Calorimeter erhoben.

Der galvanische Strom wurde nun entweder durch die eine oder die andere Röhre geleitet, wobei die gleiche Gröfse der vier eisernen Leiter erlaubte, deren Widerstand und den des Contacts in beiden Röhren einander als gleich *zu betrachten.* Der gefundene Widerstand bezieht sich dann

auf den Unterschied beider Röhren, und also auf eine von bestimmter Gröfse, deren Dimensionen man aber nicht zu kennen braucht, da nur das Verhältnifs der Widerstände bei verschiedenen Temperaturen gesucht wird.

Zwei der eisernen Stäbchen einer jeden Röhre waren mittelst einer kupfernen Schraube unter einander verbunden, welche letztere zugleich zur Aufnahme einer der Leitungsdrähte diente. Diese Schliefsung blieb während der Bestimmungen unverändert. Die zwei andern waren aber jede mit einer Schraube versehen zur Aufnahme des anderen Leitungsdrahtes, den man also nur aus der einen in die andere Schraube zu setzen hatte, um den Strom durch die lange oder kurze Quecksilbersäule zu führen.

In dem Calorimeter hingen zwei Thermometer, die öfters während der Beobachtung abgelesen wurden.

Ist nun der Widerstand gleich W bei 0°, und gleich W' bei t, so ist

$$W' = (1 + \alpha t)\, W,$$

wo α die Widerstandszunahme für einen Grad ist. Deshalb ist

$$\alpha = \left(\frac{W'}{W} - 1\right)\frac{1}{t}.$$

Folgende Correctionen wurden nun angebracht:

1. Die Ausdehnung des Glases. Sey diese β, so findet man

$$\alpha t = \frac{W'}{W} - 1 + \frac{W'}{W}\,\beta t.$$

Für β wurde ein mittlerer Werth $= 0{,}0000085$ angewandt. Man hatte keine Gelegenheit diesen Coëfficient direct zu bestimmen, und der geringe Betrag der Correction macht auch eine gröfsere Genauigkeit überflüssig.

2. Bei der Beobachtung wurde der Unterschied der Widerstände beider in den Calorimeter gestellten Röhren bestimmt, welche Differenz nur dann eine bestimmte Gröfse haben wird, wenn beide Quecksilbersäulen gleiche Temperatur haben. Da diefs gewöhnlich nicht ganz genau der Fall war, mufste eine Correction angebracht werden, welche

von den Dimensionen beider Röhren und ihrem Temperaturunterschied abhängt. Bei der Berechnung ergab sich diese als gering, und kam auch nur in einzelnen Fällen in Betracht.

3. Die Temperaturen wurden mittelst zwei Thermometer von Fastré No. 28 und No. 31 bestimmt, welche mit einer arbiträren Theilung versehen waren. Nach den Aufgaben Fastré's waren

	No. 28	No. 31.
Kochpunkt	568,2	617,2
Gefrierpunkt	93,5	146,5.

Bei einer wiederholten Bestimmung ergab sich

567,7	617,4
93,7	147,0,

welche Zahlen sehr gut mit den früheren übereinstimmen.

Noch mufste eine besondere Correction an den Beobachtungen angebracht werden, da die Thermometer sich ihrer Länge wegen immer theilweise aus dem Calorimeter erhoben.

4. Die Etalons, mit welchen die Calorimeterröhre verglichen wurde, mufsten immer auf gleiche Temperatur reducirt werden. Sey W der Widerstand bei 0°, und W' bei t°, so ist

$$W' = W(1 + \alpha t) = W(1 + 0{,}0009\,t).$$

Bei den Bestimmungen waren immer drei Beobachter erforderlich, einer für den Multiplicator, einer für die Tangentenbussole und einer für die Thermometer, welche drei Instrumente immer gleichzeitig abgelesen wurden. Die Correction No. 4 war meistens unmerkbar. Die Beobachtungen geschahen bei sehr auseinanderliegenden Temperaturen, da sonst die Beobachtungsfehler zu grofs wären.

Als Beispiel theilen wir hier die Beobachtung vom 31. August mit.

Die Röhre wurde verglichen mit Etalon A.

Temp.	18° 14	63° 90	80,00
$\frac{C}{A}$	1,02341	1,06451	1,07602
	Corr. No. 2 =	2	
		1,06453	

Temp-Unt.	$\frac{W'}{W} - 1$	Glascorr.	αt	α
45° 76	0,04019	0,00034	0,04053	0,000885
61° 86	0,05140	0,00054	0,05194	0,000839

C bedeutet den Widerstand der Quecksilbersäule im Calorimeter, *A* den des Etalons. Diese Verhältnisse wurden auf die nämliche Art wie bei der Vergleichung der Copien bestimmt.

Auf gleiche Weise wurde der Coëfficient an den andern Tagen bestimmt, deren nähere Details, so wie die der Correctionen in meiner Dissertation beschrieben sind.

Man erhielt folgende Bestimmungen:

1859.	Untere Temp.	Obere Temp.	Unterschied	Coëfficient	Anzahl d. Bestimm.	Gewicht
31. Aug.	18°,14	63,90	45,76	0,000885	2	3
»	»	80,00	61,86	0,000839	2	4
7. Sept.	8 ,50	91,10	82,60	0,000831	2	5
»	15 ,08	»	76,02	0,000827	2	5
»	7 ,04	64,71	57,67	0,000889	2	2
»	»	89,77	82,73	0,000903	2	3
»	15 ,37	64,71	49,34	0,000843	2	2
»	»	89,77	74,40	0,000872	2	3
8. »	16 ,29	66,57	50,28	0,000845	3	5
12. »	2 ,24	89,47	87,23	0,000868	6	3
»	2 ,99	87,64	84,65	0,000877	4	11

Im Mittel $\alpha = 0{,}000860$ wobei die Gewichte in Betracht gezogen sind.

Diese letzteren sind folgender Weise berechnet. Da die Gewichte vom Temperaturunterschied der Beobachtungen, so wie von deren Anzahl abhängen, wurden diese beiden in einander multiplicirt, und von Zahlen, welche den Producten nahe proportional sind, ersetzt. Am 7. September wurden die Gewichte aber in zwei getheilt, da jede Beobachtung zweimal angewandt wurde bei der Vergleichung der Calorimeterröhre mit den beiden Etalons, und besondere Umstände nöthigten mich der ersten Beobachtung vom 12. September ein geringeres Gewicht beizulegen.

Aus diesen Bestimmungen scheint zu folgen, dafs die Angaben Becquerel's und Müller's zu grofs sind, und gleichfalls, dafs *die* von Clausius bei den Coëfficienten

der übrigen Metalle gefundene Uebereinstimmung, für das Quecksilber wenigstens nicht gültig ist.

Wenn man nun diesen Coëfficienten zur Reduction der Quecksilberetalons auf gleiche Temperatur in Anwendung bringt, wird man wahrscheinlich der Wahrheit ziemlich nahe kommen, da hier nur geringe Temperaturunterschiede vorkommen.

Als allgemeine Resultate kann man folgende aus diesen Bestimmungen ableiten:

1. Der Widerstand eines Metalldrahtes ist sowohl von seiner chemischen als physischen Constitution abhängig, und kann sogar in kurzer Zeit von schwachen Strömen verändert werden.

2. Die Methoden der Widerstandsbestimmung, wobei der eine Widerstand von dem andern gemessen wird, sind zu verwerfen.

3. Die Widerstände müssen gemessen werden durch die Stromstärke, welcher Bedingung die Weber'sche und die Bosſcha'sche Methode beide entsprechen. Der leichtern Ablesung wegen wird aber letztere eine gröſsere Genauigkeit gewähren, und sie verdient auch deswegen in practischer Hinsicht den Vorzug, da bei ihr die Berechnung der Resultate viel kürzer ist.

4. Die Leipziger Copien können nicht als von constantem Widerstand betrachtet werden und es wäre vortheilhaft sie durch Quecksilberetalons zu ersetzen.

5. Der absolute Widerstand des Quecksilbers läſst sich schwerlich durch Vergleichung mit den Leipziger Copien bestimmen.

6. Der Coëfficient der Widerstandszunahme des Quecksilbers bei 1° Temperaturerhöhung kann vorläufig gleich 0,000860 gesetzt werden.

Februar 1860. [1])

1) Bemerken muſs ich hier, daſs dem Hrn. Verfasser, zur Zeit der Einsendung des vorstehenden Aufsatzes, die damals eben im Druck begriffene Arbeit des Hrn. Siemens (Seite 1 u. ff. dieses Bandes) noch nicht bekannt seyn konnte. *P.*

VIII. *Ueber die Maxima des gebeugten Lichtes und Functionen der Form* $\frac{\sin x}{x}$; *von E. Bacaloglo in Leipzig.*

I. Die den Maxima der Function $\frac{\sin x}{x}$ entsprechenden Werthe des Bogens x besitzen die merkwürdige Eigenschaft, gleich der Tangente desselben zu seyn. Denn man findet

$$\frac{d.\frac{\sin x}{x}}{dx} = \frac{x\cos x - \sin x}{x^2}$$

und als Bedingung des Maximums

$$x = \operatorname{tang} x \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1).$$

Dafs die entsprechenden Werthe von $\frac{\sin x}{x}$ Maximalwerthe sind, ergiebt sich aus

$$\frac{d^2\frac{\sin x}{x}}{dx^2} = -\frac{2}{x^3}(x\cos x - \sin x) - \frac{\sin x}{x},$$

indem für $x\cos x - \sin n = 0$ der zweite Differentialquotient das entgegengesetzte Vorzeichen hat von dem der Function $\frac{\sin x}{x}$.

Man wird erkennen, dafs x eine gewisse Anzahl n von halben Kreisumfängen enthält und wenn z einen Winkel $< \frac{\pi}{2}$ bezeichnet, so ist

$$x = n\pi + z = \operatorname{tang} z \quad \ldots\ldots \quad (2).$$

Um aus dieser Gleichung eine algebraische, zur Berechnung von z, zu erhalten, wird man, da $z > \frac{\pi}{4}$ ist, $\frac{\pi}{2} - z$ in eine convergente Reihe

$$\frac{\pi}{2} - z = \operatorname{cotg} z - \frac{\operatorname{ctg}^3 z}{3} + \frac{\operatorname{ctg}^5 z}{5} - \frac{\operatorname{ctg}^7 z}{7} + \ldots$$

oder

$$\left(n + \frac{1}{2}\right)\pi - x = \frac{1}{x} - \frac{1}{3x^3} + \frac{1}{5x^5} - \frac{1}{7x^7} + \ldots \quad (3)$$

ent Da die Reihe eine ziemlich stark fallende ist, o ı gleich mit dem ersten Gliede abbrechen und es wii

$$\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi - x = \frac{1}{x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4).$$

Hierau nit Ausschlufs der negativen Werthe von z:

$$x = (\ldots + \ldots]^2 - 1$$

$$\ldots - 0{,}4052847015 \Big] \frac{\pi}{2} \quad (5),$$

oder, wenn man die Wurzelgröfse in eine Reihe entwickelt,

$$x = \left(n+\frac{1}{2}\right)\pi - \frac{\frac{1}{2}}{\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}} - \frac{\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{4}}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]^3}$$

$$- \frac{\frac{1}{2}\cdot\frac{1.3}{4.6}}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]^5} - \frac{\frac{1}{2}\cdot\frac{1.3.5}{4.6.8}}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]^7} - \ldots \quad (6).$$

Um den Grad der Annäherung dieser Formel zu berechnen, darf man nur die richtige Gleichung

$$\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi - x_{,} = \frac{1}{x_1} - \varepsilon \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

auflösen, wo ε eine positive Zahl ist und die Summe der vernachlässigten Glieder der Reihe (3) bedeutet, d. i.

$$\varepsilon = \frac{1}{3x^3} - \left(\frac{1}{5x^5} - \frac{1}{7x^7}\right) - \left(\frac{1}{9x^9} - \frac{1}{11x^{11}}\right) - \ldots$$

$$= \frac{1}{3x^3} - \frac{1}{5x^5} + \left(\frac{1}{7x^7} - \frac{1}{9x^9}\right) + \ldots,$$

woraus

$$\frac{1}{3x^3} > \varepsilon > \frac{1}{3x^3} - \frac{1}{5x^5} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8).$$

Aus (7) folgt

$$x_{,} = \left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2} + \frac{\varepsilon}{2} + \sqrt{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2} + \frac{\varepsilon}{2}\right]^2 - 1},$$

oder

$$x_{,}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi+\varepsilon-\frac{\frac{1}{2}}{\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}+\frac{\varepsilon}{2}}$$

$$-\frac{\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{4}}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}+\frac{\varepsilon}{2}\right]^3}-\frac{\frac{1}{2}\cdot\frac{1.3}{4.6}}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}+\frac{\varepsilon}{2}\right]^5}-\ldots;$$

woraus in Verbindung mit (6)

$$x_{,}-x=\varepsilon+\frac{1}{2}\left[\frac{1}{\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}}-\frac{1}{\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}+\frac{\varepsilon}{2}}\right]$$

$$+\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{4}\left[\frac{1}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]^3}-\frac{1}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}+\frac{\varepsilon}{2}\right]^3}\right]$$

$$+\frac{1}{2}\cdot\frac{1.3}{4.6}\left[\frac{1}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]^5}-\frac{1}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}+\frac{\varepsilon}{2}\right]^5}\right]+\ldots$$

Es ist demnach

$$x_{,}-x<\varepsilon+\frac{1}{2}\left[\frac{1}{\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}}-\frac{1}{\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}+\frac{\varepsilon}{2}}\right]$$

$$+\frac{1}{8\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]^3}\left[1+\frac{1}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]^2}+\frac{1}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]^4}+\ldots\right]$$

$$-\frac{1}{8\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}+\frac{\varepsilon}{2}\right]^3}\left[1+\frac{1}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}+\frac{\varepsilon}{2}\right]^2}+\frac{1}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}+\frac{\varepsilon}{2}\right]^4}+\ldots\right],$$

oder auch

$$x_{,}-x<\varepsilon+\frac{\varepsilon}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi\right]\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi+\varepsilon\right]}$$

$$+\frac{1}{\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi}\cdot\frac{1}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi\right]^2-4}$$

$$-\frac{1}{\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi+\varepsilon}\cdot\frac{1}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi+\varepsilon\right]^2-4}\quad.\quad(9).$$

A[illegible]iche Weise ergiebt sich

$$x_1 - x > \varepsilon + \frac{1}{2}\left[\frac{1}{\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}} - \frac{1}{\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}+\frac{\varepsilon}{2}}\right]$$

$$+\frac{1}{8}\cdot\frac{1}{\left[\left(n [\text{illegible}]\right)\frac{\pi}{2}\right]^3}\left[1+\frac{1}{2\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]^2}+\frac{1}{4\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]^4}+\dots\right]$$

$$[\text{illegible}] \frac{}{[\text{illegible}]+\frac{\varepsilon}{2}\Big]^3}\left[1+\frac{1}{2\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}+\frac{\varepsilon}{2}\right]^2}\right.$$

$$\left. [\text{illegible}] \frac{}{[\text{illegible}]\frac{\pi}{2}+\frac{\varepsilon}{2}\Big]^4}+\dots\right]$$

$$> \varepsilon + \frac{\varepsilon}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi\right]\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi+\varepsilon\right]}$$

$$+\frac{1}{\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi}\cdot\frac{1}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi\right]^2-2}$$

$$-\frac{1}{\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi+\varepsilon}\cdot\frac{1}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi+\varepsilon\right]^2-2} \quad . \; . \; (10).$$

Berechnet man also ε aus der Gleichung

$$\varepsilon = \frac{1}{3x^3} - \frac{1}{5x^5} \quad . \; . \; . \; . \; . \; (11),$$

genau bis auf 0,000005 für den ungünstigsten Fall $n = 1$ und addirt den Ausdruck $\varepsilon + \frac{\varepsilon}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi\right]\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi+\varepsilon\right]}$ zu dem aus (5) oder (6) mit derselben Schärfe gefundenen Werth von x, so erhält man einen von dem wahren Werthe um eine Gröfse differirenden Werth, welcher kleiner ist als die Differenz der in den Ungleichungen (9), (10) rechts stehenden Gröfsen, also für $n = 1$, kleiner als 2″. Es ist *demnach* der vollständige Ausdruck für x

$$x=\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi-\frac{1}{2}\left\{\frac{1}{\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}}+\frac{\frac{1}{4}}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]^3}\right.$$

$$\left.+\frac{\frac{1.3}{4.6}}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]^5}+\frac{\frac{1.3.5}{4.6.8}}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]^7}+\ldots\right\}$$

$$+\varepsilon\left\{1+\frac{1}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi\right]\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi+\varepsilon\right]}\right\}$$

$$=(2n+1)\frac{\pi}{2}-\left(\frac{0{,}6366198}{2n+1}+\frac{0{,}2580117}{(2n+1)^3}+\frac{0{,}2091368}{(2n+1)^5}\right.$$

$$\left.+\frac{0{,}2118998}{(2n+1)^7}+\frac{0{,}2404633}{(2n+1)^9}+\ldots\right)+\left(\frac{1}{3x^3}-\frac{1}{5x^5}\right)$$

$$\left(1+\frac{1}{\left[(2n+1)\frac{\pi}{2}\right].\left[(2n+1)\frac{\pi}{2}+\varepsilon\right]}\right)\quad\ldots\quad(12).$$

Die in den Klammern stehende Reihe ist leicht zu berechnen und da jedes Glied derselben gröfser ist als die Summe sämmtlicher folgender Glieder, so kann man mit demjenigen Gliede abbrechen, welches die gewünschte Annäherung giebt. Bei der Berechnung des Correctionsgliedes wendet man den aus der Reihe folgenden genäherten Werth von x und nöthigenfalls die bekannten Annäherungsmethoden an. Es braucht übrigens kaum bemerkt zu werden, dafs man die gefundenen Resultate mit $\frac{180^\circ}{\pi}$ multipliciren mufs, um dieselben in Grade ausgedrückt zu erhalten. Auf dieselbe Weise sind folgende Werthe von x berechnet; die Intensitäten u, u^2 folgen aus Formel (14).

$$(13)\quad\left\{\begin{array}{l}n=1;\ x=\ \ 4{,}493408=\ \ 257^\circ\,27'12''\\ n=2;\ x=\ \ 7{,}725256=\ \ 442^\circ\,37'28''\\ n=3;\ x=10{,}904130=\ \ 624^\circ\,45'36''\\ n=4;\ x=14{,}066198=\ \ 805^\circ\,56'\ \ 1''\\ n=5;\ x=17{,}220760=\ \ 986^\circ\,40'36''\\ n=6;\ x=20{,}371308=1167^\circ\,11'23''\end{array}\right\}\ \text{mit einem Fehler} < 1''$$

Differenzen.	Entsprechende Werthe von	
	$u = -0{,}21723$	$u^2 = 0{,}04719$
185° 10′ 16″	$= +0{,}12837$	$= 0{,}01648$
182° 8′ 8″	$= -0{,}09132$	$= 0{,}00834$
181° 10′ 25″	$= +0{,}07091$	$= 0{,}00503$
180° 44′ 35″	$= -0{,}05797$	$= 0{,}00336$
180° 30′ 47″	$= +0{,}04903$	$= 0{,}00240$

II. Das Obige läfst sich unmittelbar auf die Maxima der durch die Formeln

$$u = \frac{\sin\left(\frac{\pi\gamma\sin\psi}{\lambda}\right)}{\frac{\pi\gamma\sin\psi}{\lambda}}, \quad u^2 = \left[\frac{\sin\left(\frac{\pi\gamma\sin\psi}{\lambda}\right)}{\frac{\pi\gamma\sin\psi}{\lambda}}\right]^2 \quad . \quad (14)$$

gegebenen Vibration- und Lichtintensität des durch einen schmalen Spalt gebeugten Lichtes anwenden. Es bezeichnet darin γ die Breite des Spaltes, ψ den Beugungswinkel, λ die Wellenlänge und die Ebene des Schirmes wird senkrecht auf der Richtung der einfallenden Strahlen angenommen. Es ist in diesem Falle $x = \frac{\pi\gamma\sin\psi}{\lambda}$ zu setzen, woraus man die den Maxima entsprechenden Werthe von ψ, u und u^2 berechnen kann; diese letztern sind in obiger Tabelle angegeben.

Die Bedingung des Maximums

$$\frac{\pi\gamma\sin\psi}{\lambda} = \operatorname{tang}\left(\frac{\pi\gamma\sin\psi}{\lambda}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

führt zu dem streng geometrischen Beweise des empirisch aufgestellten Satzes, dafs die Maxima nicht genau mit einer ganzen Anzahl $2n+1$ von $\frac{\pi}{2}$ zusammenfallen, indem alsdann die Tangente unendlich wird, also nicht dem entsprechenden Bogen gleich seyn kann; der physikalische Grund dieses Phänomens ist jedoch zu suchen. Denkt man sich das durch den Spalt gehende Licht in $(2n+1)$ Strahlenbündel getheilt, so ist es wahrscheinlich, dafs bei einem Gangunterschiede der äufsersten Randstrahlen, welcher um ein wenig $< (2n+1)\frac{\lambda}{2}$ ist $\left(\text{resp. Phasenunterschied} < (2n+1)\frac{\pi}{2}\right)$,

zwar ein kleiner Theil des $(2n+1)^{\text{ten}}$ Lichtbündels durch die nicht vollständig vernichtete Wirkung der $2n$ übrigen Lichtbündel zerstört, dieser Verlust jedoch von der bei wachsender Neigung (wenn also der Gangunterschied $=(2n+1)\frac{\lambda}{2}$ ist) stattfindenden Abnahme der Lichtintensität übertroffen wird, so daſs also im ersteren Falle die Lichtintensität doch am gröſsten ist. Bei wachsendem Beugungswinkel (resp. Gang- und Phasenunterschiede), wird die durch eine kleine Verminderung desselben gewonnene Lichtstärke um so kleiner, und deshalb treten alsdann die Maxima den Werthen $(2n+1)\frac{\lambda}{2}$ oder $(2n+1)\frac{\pi}{2}$ immer näher. (Vergl. Billet, *traité d'optique physique T. I, p.* 203.)

Es läſst sich jedoch dagegen einwenden, daſs, da bei der Berechnung der Formel (14) die aus der Neigung der Strahlen folgende Lichtabnahme nicht berücksichtigt worden ist, jene Formel nicht auf Resultate zu deuten vermag, welche von dieser letztern Ursache herrühren, so daſs jenes Zusammentreffen des geometrischen mit dem physikalischen Grunde als ein bloſs zufälliges anzusehen ist. Es folgt ferner aus Schwerd's directen Beobachtungen der den Minima entsprechenden Winkel ψ_1, $\psi_2 \ldots$, daſs diese auch gewisse Abweichungen von der Theorie darbieten. Diese Minima von ψ sind nämlich, der Theorie zufolge, durch die Formel $\frac{\pi\gamma\sin\psi}{\lambda}=m\pi$ gegeben, woraus, für $m=1, =2\ldots$,

$$\sin\psi_2=2\sin\psi_1,\ \sin\psi_3=3\sin\psi_1,\ \sin\psi_4=4\sin\psi_1\ldots$$

und, da $\psi<90^\circ$:

$$\psi_2>2\psi_1,\ \psi_3>3\psi_1,\ \psi_4>4\psi_1\ldots$$

Es ist aber nach Schwerd (die Beugungserscheinungen S. 32) für weiſses Sonnenlicht

No. des Exper.	γ	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4
1.	1mm,353	1'28"	2'56"	4'18"	
2.	0 ,810	2 30	4 52	7 22	
3.	0 ,689	2 46	5 28	8 5	
		Durch rothes Glas.			
6.	1 ,353	1'41"	3'18"	4'55"	6'27"
7.	1 ,274	1 47	3 38	5 17	6 55

aus welcher Tabelle offenbar das entgegengesetzte Resultat sich ergiebt, dafs nämlich

$$\psi_2 < 2\psi_1,\ \psi_3 < 3\psi_1,\ \psi_4 < 4\,\psi_1 \ldots$$

mit Ausnahme eines einzigen Falles: $2'56'' = 2 \times 1'28''$, wo aber $\sin 2'56'' < 2 \times \sin 1'28''$ ist. Daraus folgt aber $\frac{\pi\gamma \sin\psi_n}{\lambda} < n \times \frac{\pi\gamma \sin\psi_1}{\lambda}$, so dafs $\frac{\pi\gamma \sin\psi_1}{\lambda} > 180^\circ$ seyn mufs, da im entgegengesetzten Falle der Ausdruck $\frac{\pi\gamma \sin\psi_n}{\lambda}$, für ein hinreichend grofses n, von $n\pi$, also auch u nach (14) vom Minimalwerthe sehr abweichen würde. Dadurch wird die Annahme sehr wahrscheinlich gemacht, dafs, wenn die Maxima etwas nach links verschoben werden, so sind es auch die Minima nach rechts. Diese Anomalien liefsen sich dadurch erklären, dafs jeder Punkt des Spectrums, streng genommen, nicht von einem parallelen Strahlenbündel getroffen wird, dafs also Strahlen von verschiedener Lichtstärke interferiren. Wenn das Gesetz der Lichtabnahme bekannt wäre, so würde man natürlich auf von (14) verschiedene Formeln gelangen. Nimmt man beispielsweise an, dafs die Vibrationsintensität einer Potenz des Cosinus des Neigungswinkels proportional sey, so sind alsdann die zur Auffindung der Formeln (14) dienenden Integrale (Fig. 1 Taf. VIII).

$$\left.\begin{aligned} M &= \cos\psi \int_0^{\frac{\gamma}{2}} \frac{dx \sin 2ax}{\cos^n \varepsilon} + \cos\psi \int_{\frac{\gamma}{2}}^{\gamma} dx \sin 2ax \cos\varepsilon, \\ N &= \cos\psi \int_0^{\frac{\gamma}{2}} \frac{dx \cos 2ax}{\cos^n \varepsilon} + \cos\psi \int_{\frac{\gamma}{2}}^{\gamma} dx \cos 2ax \cos^n \varepsilon \end{aligned}\right\} (16),$$

wo zur Abkürzung $a = \frac{\pi \sin\psi}{\lambda}$, oder allgemeiner

$$a = \frac{\pi}{\lambda}(\sin\psi - \sin\chi)$$

gesetzt ist und ε die Abweichung der in den Punkt D des *Spectrums* zusammenlaufenden Lichtstrahlen von der Rich-

tung des mittleren Strahles MD bezeichnet. Man findet ferner

$$\operatorname{tang} \varepsilon = \frac{\left(\frac{\gamma}{2} - x\right) \cos\psi}{l}$$

und hieraus mit Vernachlässigung der höheren Potenzen des sehr kleinen Bruches $\frac{\left(\frac{\gamma}{2} - x\right)^2 \cos^2\psi}{l^2}$ und wenn zur Abkürzung $b = \frac{m}{2} \frac{\cos^2\psi}{l^2}$ gesetzt wird:

$$\cos^m \varepsilon = 1 - b\left(\frac{\gamma}{2} - x\right)^2, \quad \frac{1}{\cos^m \varepsilon} = 1 + b\left(\frac{\gamma}{2} - x\right)^2$$

und

$$M = \cos\psi \Big\{ \int_0^\gamma dx \sin 2ax + b \int_0^{\frac{\gamma}{2}} dx \sin 2ax \left(\frac{\gamma}{2} - x\right)^2 - b \int_{\frac{\gamma}{2}}^{\gamma} dx \sin 2ax \left(\frac{\gamma}{2} - x\right)^2 \Big\},$$

$$N = \cos\psi \Big\{ \int_0^\gamma dx \cos 2ax + b \int_0^{\frac{\gamma}{2}} dx \cos 2ax \left(\frac{\gamma}{2} - x\right)^2 - b \int_{\frac{\gamma}{2}}^{\gamma} dx \cos 2ax \left(\frac{\gamma}{2} - x\right)^2 \Big\};$$

woraus nach vollzogener Integration

$$\left.\begin{aligned} M &= \cos\psi \Big\{ \frac{\sin^2 a\gamma}{a} + \frac{1}{4} \frac{b}{a} \left(\gamma^2 - \frac{2}{a^2}\right) \cos^2 a\gamma \\ &\qquad + \frac{1}{2} \frac{b}{a^2} \left(\frac{1}{a} - \gamma \sin a\gamma\right) \cos a\gamma \Big\}, \\ N &= \cos\psi \Big\{ \frac{\sin a\gamma \cos a\gamma}{a} - \frac{1}{4} \frac{b}{a} \left(\gamma^2 - \frac{2}{a^2}\right) \sin a\gamma \cos a\gamma \\ &\qquad - \frac{1}{2} \frac{b}{a^2} \left(\frac{1}{a} - \gamma \sin a\gamma\right) \sin a\gamma \Big\}, \end{aligned}\right\} \quad (17).$$

und zuletzt

$$(18)\quad u = B\sqrt{M^2 + N^2}$$

$$= B\frac{\cos\psi}{a\gamma}\sqrt{\sin^2 a\gamma + \frac{1}{4}\frac{b_2}{a^4}\left(\left[\frac{a^2\gamma^2}{2} - 1\right]\cos a\gamma + 1 - a\gamma\sin a\gamma\right)^2}$$

$$= B\frac{\cos\psi}{a\gamma}\sqrt{\sin^2 a\gamma + \frac{m^2}{4}\left(\frac{\gamma\cos\psi}{2l}\right)^4\left[\cos a\gamma + \left(\frac{\sin\frac{a\gamma}{2}}{\frac{a\gamma}{2}}\right)^2 - 2\frac{\sin a\gamma}{a\gamma}\right]^2},$$

wo B^2 die Intensität des einfallenden Lichtes bezeichnet.

Aus dieser Formel folgt 1) dafs die Maxima und Minima von u und u^2, streng genommen von denen aus (14) folgenden etwas verschieden sind; 2) dafs an den Minimalstellen keine absolute Dunkelheit stattfindet, da die Wurzelgröfse, mit Ausnahme des einem Maximum entsprechenden Falles, wo $a = 0$, sonst nie $= 0$ werden kann. Diefs wird einigermafsen dadurch begreiflich gemacht, dafs man bei der Annahme von nicht parallelen Strahlenbündel, es nicht dahin bringen kann, dafs sämmtliche Strahlen sich paarweise vernichten, indem dazu für jedes Strahlenpaar ein gehöriger Unterschied des Ganges, der Vibrationsintensität und Richtung erforderlich ist. Da indessen das zweite Glied unter dem Wurzelzeichen eine sehr kleine Gröfse ist, so wird, da man für kleine Beugungswinkel $\cos\psi$ als constant betrachten kann, die Formel (14) in allen Fällen ausreichen. Es genügt hier auf die wahrscheinlichste Ursache hingewiesen zu haben, aus welcher gewisse Anomalien bei der Anwendung der Formel (14) herrühren können. Die Formel (18) zeigt noch, dafs u als die Resultirende der beiden Componenten

$$u_1 = B\cos\psi\frac{\sin a\gamma}{a\gamma},$$

$$u_2 = B\cos\psi\frac{m\gamma\cos^2\psi}{8al^2}\left[\cos a\gamma + \left(\frac{\sin\frac{a\gamma}{2}}{\frac{a\gamma}{2}}\right)^2 - 2\frac{\sin a\gamma}{a\gamma}\right]$$

angesehen werden kann, welche nicht zugleich ihre Maxima und Minima erreichen.

Aus (15) ergiebt sich, wenn θ die Phase bedeutet, noch folgender interessanter Satz:

$$\frac{\sin\theta}{\theta} = \cos\theta \text{ oder } \left(\frac{\sin\theta}{\theta}\right)^2 = \frac{\sin 2\theta}{2\theta} \quad . \quad . \quad (19),$$

so dafs im Falle eines Maximums, die der Phase θ entsprechende Lichtintensität gleich der der doppelten Phase entsprechenden Vibrationsintensität ist.

Die Aufsuchung der Maxima der Function.

$$u = \frac{\sin\left[\frac{\pi\gamma}{\lambda}(\sin\psi - \sin\chi)\right]}{\frac{\pi\gamma}{\lambda}(\sin\psi - \sin\chi)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

ist ebenso leicht und man findet als Bedingungsgleichung

$$\frac{\pi\gamma}{\lambda}(\sin\psi - \sin\chi) = \operatorname{tang}\left[\frac{\pi\gamma}{\lambda}(\sin\psi - \sin\chi)\right] \quad . \quad (21)$$

indem das Nullwerden der partiellen Differentialquotienten

$$\frac{d\left[\frac{\pi\gamma}{\lambda}(\sin\psi - \sin\chi)\right]}{d\psi} = \frac{\pi\gamma}{\lambda}\cos\psi, \quad \frac{d\left[\frac{\pi\gamma}{\lambda}(\sin\psi - \sin\chi)\right]}{d\chi} = -\frac{\pi\gamma}{\lambda}\cos\chi$$

für den hier behandelten Fall keine Bedeutung haben kann. Bezeichnet ω die aus (12) folgenden Werthe von x, so ist

$$\frac{\pi\gamma}{\lambda}(\sin\psi - \sin\chi) = \omega, \text{ oder } \sin\psi - \sin\chi = \frac{\omega\lambda}{\pi\gamma} \quad (22),$$

und man bestimmt daraus den einen der beiden Winkel ψ, χ, wenn der andere gegeben ist.

III. Das durch eine parallelogrammartige Oeffnung gebeugte Licht wird durch die Formel

$$u = B\frac{\sin\left(\frac{\pi a}{\lambda}\sin\varphi\sin\psi\right)}{\frac{\pi a}{\lambda}\sin\varphi\sin\psi} \times \frac{\sin\left(\frac{\pi b}{\lambda}\sin\chi\sin\psi\right)}{\frac{\pi b}{\lambda}\sin\chi\sin\psi} \quad . \quad (23)$$

bestimmt, wo a, b die Seiten des Parallelogramms, ψ den Winkel zwischen der Ebene des Schirmes und einer auf den gebeugten Strahlen senkrechten Ebene und φ, χ die zwischen der Durchschnittslinie dieser beiden Ebenen und den Seiten a, b des Parallelogrammes eingeschlossenen Winkel bezeichnen, und das einfallende Licht senkrecht auf der

Ebene des Schirmes gedacht wird. Bemerkt man, dafs $\varphi-\chi=\varepsilon$, wenn ε den Winkel des Parallelogrammes bezeichnet, dafs also u von zwei independenten Variabeln abhängt, so findet man als Bedingungsgleichungen für das Maximum

$$\left[\frac{\pi a}{\lambda}\sin\varphi\sin\psi\cos\left(\frac{\pi a}{\lambda}\sin\varphi\sin\psi\right)\right.$$
$$\left.-\sin\left(\frac{\pi a}{\lambda}\sin\varphi\sin\psi\right)\right]\sin\left(\frac{\pi b}{\lambda}\sin\chi\sin\psi\right)\operatorname{tang}\chi$$
$$+\left[\frac{\pi b}{\lambda}\sin\chi\sin\psi\cos\left(\frac{\pi b}{\lambda}\sin\chi\sin\psi\right)\right.$$
$$\left.-\sin\left(\frac{\pi b}{\lambda}\sin\chi\sin\psi\right)\right]\sin\left(\frac{\pi a}{\lambda}\sin\varphi\sin\psi\right)\operatorname{tang}\varphi=0,$$

$$\left[\frac{\pi a}{\lambda}\sin\varphi\sin\psi\cos\left(\frac{\pi a}{\lambda}\sin\varphi\sin\psi\right)\right.$$
$$\left.-\sin\left(\frac{\pi a}{\lambda}\sin\varphi\sin\psi\right)\right]\sin\left(\frac{\pi b}{\lambda}\sin\chi\sin\psi\right)$$
$$+\left[\frac{\pi b}{\lambda}\sin\chi\sin\psi\cos\left(\frac{\pi b}{\lambda}\sin\chi\sin\psi\right)\right.$$
$$\left.-\sin\left(\frac{\pi b}{\lambda}\sin\chi\sin\psi\right)\right]\sin\left(\frac{\pi a}{\lambda}\sin\varphi\sin\psi\right)=0,$$

welche Gleichungen nur dann bestehen können, wenn zugleich

$$\left.\begin{array}{l}\frac{\pi a}{\lambda}\sin\varphi\sin\psi\cos\left(\frac{\pi a}{\lambda}\sin\varphi\sin\psi\right)-\sin\left(\frac{\pi a}{\lambda}\sin\varphi\sin\psi\right)=0,\\ \frac{\pi b}{\lambda}\sin\chi\sin\psi\cos\left(\frac{\pi b}{\lambda}\sin\chi\sin\psi\right)-\sin\left(\frac{\pi b}{\lambda}\sin\chi\sin\psi\right)=0\end{array}\right\}(24)$$

ist. Daraus folgt nach I,

$$\frac{\pi a}{\lambda}\sin\varphi\sin\psi=x_1,\quad\frac{\pi b}{\lambda}\sin\chi\sin\psi=x_2\quad.\quad(25),$$

wo für x_1, x_2 die nach Formel (12) in der Tabelle (13) berechneten Werthe zu nehmen sind. Es folgt ferner

$$\operatorname{tang}\frac{\varphi+\chi}{2}=\frac{\frac{b}{a}x_1+x_2}{\frac{b}{a}x_1-x_2}=\operatorname{tang}\frac{\varepsilon}{2},\quad\frac{\varphi-\chi}{2}=\frac{\varepsilon}{2}\quad.\quad(26),$$

woraus man φ, χ und mithin auch ψ berechnen kann. Nimmt man für jeden Werth von x_1 alle Werthe von x_2, so erhält man eine Reihe mit doppeltem Eingange, der doppelten Periodicität der Function (23) entsprechend.

So wie für die Minima, ist es auch hier leicht nachzuweisen, dafs, wenn man sich das räumliche Gebilde auf der Ebene des Schirmes orthographisch projicirt denkt, die Maxima der Lichtstärke durch die Durchschnittspunkte zweier Systeme von parallelen Geraden bestimmt werden, welche auf die Seiten des Parallelogramms senkrecht stehen; ihre respectiven Entfernungen vom Centralmaximum werden durch die Werthe von x_1 und x_2 bestimmt. Bezeichnet nämlich NP (Fig. 2 Taf. VIII) die Durchschnittslinie der Ebene des Schirmes mit einer zu der Richtung des gebeugten Lichtes senkrecht gelegten Ebene, NQ die Projection dieser Richtung auf der Schirmebene, so ist NQ senkrecht auf NP und $=\sin\psi$, wenn der entsprechende Radiusvector $=1$ genommen wird. Ist ferner $NA \parallel a$, $AQ \perp a$ und $NB \parallel b$, $BQ \perp b$, so folgt

$$NA=\sin\varphi\sin\psi,\quad NB=\sin\chi\sin\psi$$

und wenn man $NA=\frac{x_1\lambda}{\pi a}$, $NB=\frac{x_2\lambda}{\pi b}$ nimmt, so sind die Durchschnittspunkte der Geraden Am, Bm die Projectionen der Maxima der Lichtstärke, indem jene Durchschnitte den Gleichungen (25) Genüge leisten. Auf diese Weise ist die Figur 3 Taf. VIII construirt worden, wo die Abstände Nm_1, Nm_2 ... den Gröfsen $\frac{257^\circ\,27'\,12''}{a}$, $\frac{442^\circ\,37'\,28''}{a}$, ..., die Abstände Nn_1, Nn_2 ... aber den Gröfsen $\frac{257^\circ\,27'\,12''}{b}$, $\frac{442^\circ\,37'\,28''}{b}$, ... proportional seyn müssen, so dafs in einem beliebigen Parallelogramme $PQRS$ das Maximum der Lichtstärke sich gegen den inneren Winkel P zu neigt.

IV. Das durch n gleiche, von einander gleich entfernte, auf einer Ebene liegende parallelogrammartige Oeffnungen gebeugte Licht wird durch die Formel

$$u = nB\,\frac{\sin\left(\frac{\pi a}{\lambda}\sin\varphi\sin\psi\right)}{\frac{\pi a}{\lambda}\sin\varphi\sin\psi}\times\frac{\sin\left(\frac{\pi b}{\lambda}\sin\chi\sin\psi\right)}{\frac{\pi b}{\lambda}\sin\chi\sin\psi}\times\frac{\sin\left(\frac{2n\pi c}{\lambda}\sin\theta\sin\psi\right)}{n\sin\left(\frac{2\pi c}{\lambda}\sin\theta\sin\psi\right)}$$

$$= nB\,\frac{\sin\left(\frac{\pi a}{\lambda}\sin\varphi\sin\psi\right)}{\frac{\pi a}{b}\sin\varphi\sin\psi}\times\frac{\sin\left(\frac{\pi b}{\lambda}\sin\chi\sin\psi\right)}{\frac{\pi b}{\lambda}\sin\chi\sin\psi}\times P$$

bestimmt; man setzt dabei voraus, dafs die homologen Punkte in gerader Linie liegen. c bezeichnet den Abstand zweier benachbarten homologen Punkte, θ den Winkel der Richtung derselben mit der Geraden NP, und man wird bemerken, dafs die Differenzen $\theta-\varphi=\zeta$, oder $\theta-\chi=\varepsilon+\zeta$ constant sind. Wenn man für gewöhnlich, bei der Bestimmung der Maxima von u, den Factor P für sich allein berücksichtigt, so ist diefs nicht ganz richtig, indem man nicht im voraus wissen kann, ob das Product der beiden andern Factoren zu gleicher Zeit mit P seine Maxima erreicht und man kann durch diese Rechnungsweise Maximalwerthe da suchen, wo eben lichtschwache Stellen sich befinden. Da $d\varphi=d\chi=d\theta$ ist, so führen zu den wirklichen Maximalwerthen von u, wenn zur Abkürzung

$$\frac{2\pi c}{\lambda}\sin\theta\sin\psi = x_3 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (28)$$

gesetzt wird, die beiden Bedingungsgleichungen

$$\left.\begin{aligned}&\frac{x_1\cos x_1-\sin x_1}{\sin x_1}\operatorname{cotang}\varphi+\frac{x_2\operatorname{sos} x_2-\sin x_2}{\sin x_2}\operatorname{cotang}\chi\\&\qquad+x_3\,(n\operatorname{cotg} n x_3-\operatorname{cotg} x_3)\operatorname{cotang}\theta=0,\\&\frac{x_1\cos x_1-\sin x_1}{\sin x_1}+\frac{x_2\cos x_2-\sin x_2}{\sin x_2}\\&\qquad+x_3\,(n\operatorname{cotang} n x_3-\operatorname{cotang} x_3)=0,\end{aligned}\right\}\quad(29)$$

welche zu gleicher Zeit bestehen müssen. Man erkennt hieraus, dafs, wenn man

$$n\operatorname{cotang} n x_3=\operatorname{cotang} x_3 \quad\text{oder}\quad n\operatorname{tang} x_3=\operatorname{tang} n x_3 \qquad (29^*)$$

setzt, was zum Maximumwerden von P erforderlich ist, daraus nothwendig folgt, dafs zu gleicher Zeit auch

$$x_1\cos x_1-\sin x_1=0 \quad\text{und}\quad x_2\cos x_2-\sin x_2=0$$

seyn mufs, so dafs nach (25) (28) die drei Gleichungen

$$\sin\varphi\sin\psi = \frac{x_1\lambda}{\pi a},\quad \sin\chi\sin\psi = \frac{x_2\lambda}{\pi b},\quad \sin\theta\sin\psi = \frac{x_3\lambda}{2\pi c}\ .\quad (30)$$

mit den zwei einzigen Unbekannten φ und ψ sich ergeben. Daraus folgt auf analytischem Wege, oder auch aus der Figur (Fig. 2 Taf. VIII), wenn NK parallel der Richtung der homologen Punkte ist und $QK \perp NK$ steht, zwischen x_1, x_2, x_3 und den übrigen constanten Gröſsen der Aufgabe die Relation

$$\frac{x_1\sin(\varepsilon+\zeta)}{a} = \frac{x_2\sin\zeta}{b} + \frac{x_3\sin\varepsilon}{2c}\quad .\ .\ .\ .\quad (31),$$

welcher man, da x_1, x_2, x_3 discontinuirliche Gröſsen sind, im Allgemeinen nicht genügen kann. Da ferner nach Formeln (30) die Anzahl und Lage der Maxima unverändert sich erhält, so widersprechen dieselben der Thatsache, daſs im Falle mehrerer Oeffnungen, eine bei weitem gröſsere Anzahl von Maxima, als im Falle einer einzigen, stattfindet und die Lage derselben eine ganz andere ist. Da nämlich in diesem Falle noch ein drittes System von dunkeln Linien vorhanden ist, welche zu der Richtung der homologen Punkte senkrecht stehen und die bei einer einzigen Oeffnung gebildeten hellen Parallelogramme in kleinere helle Räume theilen, so befinden sich im innern dieser Räume die Maxima, welche dadurch eine Verschiebung, so wie auch eine Vermehrung ihrer Anzahl erleiden und bei wachsender Entfernung vom Mittelpunkte immer lichtschwächer werden. Dadurch verliert, im Falle mehrerer Oeffnungen, die Eintheilung der Maxima und Minima in solche verschiedener Ordnungen (groſse und kleine) an Bedeutung und kann ebenso gut wie im Falle einer einzigen Oeffnung umgangen werden. Schlieſslich darf noch bemerkt werden, daſs die Maxima hier nicht ebenso leicht aus den Gleichungen (29) berechnet werden können, wie dieſs im Vorigen geschehen ist. Die Gleichung (31) kann übrigens zu gleicher Zeit mit den Gleichungen (29) bestehen, sobald x_1, x_2, x_3 nicht die speciellen, aus (12) und (29*) resultirenden Werthe bezeichnen.

V. *Es mag endlich* noch Folgendes über das durch *eine kreisrunde Oeffnung* gebeugte Licht bemerkt werden.

Es sey D der Durchmesser des Kreises und man denke sich ein regelmäfsiges Vieleck von n Seiten in demselben eingeschrieben, so wird bekanntlich das jedem gleichschenkligen Trapeze entsprechende gebeugte Licht durch den Ausdruck

$$u = 4D^2 \frac{\cos\varphi \sin\frac{\pi}{n} \sin\left(\frac{\pi D}{\lambda}\cos\varphi\cos\frac{\pi}{n}\sin\psi\right)}{\frac{\pi D}{\lambda}\sin\psi}$$

$$\times \frac{\sin\left(\frac{\pi D}{\lambda}\sin\varphi\sin\frac{\pi}{n}\sin\psi\right)}{\frac{\pi D}{\lambda}\sin\varphi\sin\frac{\pi}{n}\sin\psi} \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

bestimmt. Hieraus ergiebt sich für $n = \infty$ und wenn man bemerkt, dafs $n\,d\varphi = 2\pi$:

$$u = 2D^2 \frac{d\varphi\cos\varphi\sin\left(\frac{\pi D}{\lambda}\sin\psi\cos\varphi\right)}{\frac{\pi D}{\lambda}\sin\psi},$$

oder in Bezug auf den ganzen Kreis

$$U = 2\frac{D^2}{a}\int_0^\pi d\varphi\cos\varphi\sin(a\cos\varphi), \quad . \quad . \quad (33),$$

wo zur Abkürzung $a = \frac{\pi D}{\lambda}\sin\psi$ gesetzt worden ist. Entwickelt man $\sin(a\cos\varphi)$ in eine Reihe und integrirt zwischen den angegebenen Gränzen, so erhält man

$$U = \pi D^2\left(1 - \frac{1}{4}\frac{a^2}{1.2} + \frac{1.3}{4.6}\frac{a^4}{1\ldots4} - \frac{1.3.5}{4.6.8}\frac{a^6}{1\ldots6} + \ldots\right)$$

$$= \pi D^2\left[1 - \frac{1}{4}\frac{\left(\frac{\pi D}{\lambda}\sin\psi\right)^2}{1.2} + \frac{1.3}{4.6}\frac{\left(\frac{\pi D}{\lambda}\sin\psi\right)^4}{1.2.3.4}\right.$$

$$\left. - \frac{1.3.5}{4.6.8}\frac{\left(\frac{\pi D}{\lambda}\sin\psi\right)^6}{1.2\ldots6} + \ldots\right] \quad . \quad . \quad . \quad (34),$$

welche Reihe, wie man sich leicht überzeugen wird, convergent ist. Daraus folgt, dafs U und mithin auch seine Maxima und Minima von ψ allein abhängen, so dafs die *Projection* des räumlichen Gebildes auf der Ebene des *Schirmes* aus dunkeln Kreislinien mit dazwischenliegenden,

hellen ringförmigen Räumen, besteht, ein Resultat, welches mit der Beobachtung, übereinstimmt.

Differenzirt man (33) oder

$$U = \frac{2\lambda D}{\pi} \int_0^\pi \frac{d\varphi \cos\varphi \sin\left(\frac{\pi D}{\lambda} \cos\varphi \sin\psi\right)}{\sin\psi} \quad . \quad . \quad (35)$$

nach ψ, so ergiebt sich

$$\frac{dU}{d\psi} = \frac{2\lambda D \cos\psi}{\pi \sin^2\psi} \int_0^\pi d\varphi \cos\varphi \left\{ \frac{\pi D}{\lambda} \sin\psi \cos\varphi \cos\left(\frac{\pi D}{\lambda} \sin\psi \cos\varphi\right) - \sin\left(\frac{\pi D}{\lambda} \sin\psi \cos\varphi\right) \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36).$$

Es folgt aus diesen Formeln als Bedingung des Minimums

$$\frac{\pi D}{\lambda} \sin\psi \cos\varphi = m\pi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

und als die des Maximums

$$\frac{\pi D}{\lambda} \sin\psi \cos\varphi \cos\left(\frac{\pi D}{\lambda} \sin\psi \cos\varphi\right) - \sin\left(\frac{\pi D}{\lambda} \sin\psi \cos\varphi\right) = 0,$$

$$\text{oder } \frac{\pi D}{\lambda} \sin\psi \cos\varphi = x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38),$$

wo x den mehrmals erwähnten, aus (12) oder (13) folgenden Werth bezeichnet, welcher die Function $\frac{\sin x}{x}$ zu einem Maximum macht. Es ist bei diesen Formeln, von welchen erstere von Schwerd herrührt, φ als constant zu betrachten. Es folgt demnach aus (37), wenn ψ', ψ'', ... die dem ersten, zweiten ... Minimum entsprechenden Beugungswinkel bezeichnen:

$$\sin\psi' : \sin\psi'' : \sin\psi''' : \ldots = 1 : 2 : 3 \ldots,$$

und auf dieselbe Weise aus (38), wenn ψ_1, ψ_2, ... die Maximalwinkel heifsen:

$$\sin\psi_1 : \sin\psi_2 : \sin\psi_3 : \ldots = x_1 : x_2 : x_3 : \ldots,$$

wo x_1, x_2, x_3, ... die in (13) berechneten Werthe von x bedeuten.

IX. *Ueber Stereoskopie; von H. W. Dove.*

Im Jahr 1841 habe ich der Berliner Akademie (Bericht 1841 S. 252) Versuche mitgetheilt, aus welchen hervorgeht, dafs bei der den millionten Theil einer Sekunde nicht erreichenden Dauer eines elektrischen Funkens die stereoskopischen Erscheinungen stattfinden. Ich habe darauf zwei Schlüsse gegründet, den einen, dafs obgleich die beiden Augen desselben Beobachters in der Regel verschieden geübt sind, für die Augen desselben Individuums dennoch nicht der Unterschied stattfindet, welchen verschiedene Astronomen zwischen ihren Augen dadurch erkannt haben, dafs sie eine an demselben Ort gesehene Sternbedeckung auf einen bis eine Sekunde verschiedenen Zeitpunkt versetzen, den andern, dafs die Erklärung der stereoskopischen Erscheinungen aus der Annahme, dafs wir aus der Veränderung der Convergenzpunkte der Augenaxen auf einen Körper schliefsen, indem wir abwechselnd die nähern und die entfernteren Theile desselben ins Auge fassen, bei der Kürze jener Lichtdauer nicht wahrscheinlich sey. Diese Ansicht ist von Brücke in Müller's Archiv 1841 S. 459, von Prevost in seinem *Essai sur la théorie de la vision binoculaire* 1842 und von Brewster *On the law of visible position in single and binocular vision and on the representation of solid figures by the union of dissimilar plane pictures on the retina Edinb. Trans.* 1843 S. 349 in übereinstimmender Weise ausgesprochen worden. Die von mir angestellten Versuche wurden zuerst von Ideler *De nonnullis phaenomenis processus videndi* 1843 als Hauptargument gegen jene Erklärung anerkannt und sind später von Panum in seinen physiologischen Untersuchungen über das Sehen mit zwei Augen geltend gemacht worden, scheinen aber Rogers in seinen umfassenden *Observations on binocular vision* entgangen zu seyn. Volkmann sagt in seinem Aufsatz: Die stereoskopischen Erscheinungen in ihrer

Beziehung zu der Lehre von den identischen Netzhautpunkten S. 45. »Diese wichtige Erfahrung von Dove, welche beweist, dafs die von Wheatstone erhobenen Bedenken gegen die Identitätslehre sich auf dem von Brücke eingeschlagenen Wege nicht beseitigen lassen, würde noch mehr Eindruck gemacht haben, wenn sie nicht auf schwer herzustellenden und sehr unsichern Versuchen beruhte. Er construirt daher ein Tachistoskop d. h. ein Instrument, welches bei Untersuchung des momentanen Sehens den Gebrauch des elektrischen Funkens ersetzt, kommt aber durch dasselbe zu dem von mir erhaltenen Ergebnifs.

Ich habe mich nie auf eine Discussion der physiologischen Theorien eingelassen, sondern mir nur in meiner Farbenlehre 1853 S. 163 die einfache Bemerkung erlaubt, dafs jene Erklärung mit dem Ergebnifs meiner Versuche sich nur unter der Annahme vereinigen lasse, dafs die oscillatorische Bewegung der Augenaxen so schnell erfolgt, dafs sie in einer kürzern Zeit als der millionte Theil einer Sekunde ausgeführt werde und dafs darüber, ob diefs möglich sey, die Physiologen entscheiden möchten, in meinen Optischen Studien 1859 S. 31 aber durch einen Versuch mit unter dem Stereoskop schwingenden Stimmgabeln nachgewiesen, dafs stereoskopische Erscheinungen, welche eine schnelle oscillatorische Bewegung der Augenaxen erheischen, nicht wahrzunehmen sind. Ich würde daher auch jetzt nicht auf jene Versuche zurückkommen, wenn nicht in dem eben erschienenen fünften Heft des Jahrgangs 1860 dieser Annalen, Bd. 110 S. 84, sie in einer Weise erwähnt würden, welche eine Erwiederung erheischt. In einem »Zur Theorie des Sehens von Dr. v. Recklinghausen« überschriebenen Aufsatz heifst es nämlich. »In Beziehung auf das am häufigsten auch noch in neuester Zeit von Panum gegen die Richtigkeit der Theorie von Brücke geltend gemachte Experiment von Dove, welcher selbst bei der eminent kurzen Beleuchtung durch den elektrischen Funken einen stereoskopischen Effect beobachtete ist zu bemerken, dafs vorläufig die Beweisfähigkeit noch zu demonstriren ist. Com-

plicirte Zeichnungen, welche wahrscheinlich angewendet wurden, können natürlich nichts beweisen, da hier noch die unten anzuführenden Momente zur Wahrnehmung des Körperlichen mit in Wirksamkeit treten.«

Es ist bisher, in der Physik wenigstens, Sitte gewesen, daſs wenn Jemand Versuchen entgegentritt, dieſs dadurch geschieht, daſs, wenn dieſs ohne Schwierigkeit ausführbar ist, er sie wiederholt. Statt dessen spricht Hr. v. Recklingshausen über dabei begangene Fehler Vermuthungen aus, die er als vollkommen unbegründet selbst bezeichnen müſste, wenn er die Beschreibung der Versuche, welche er verdächtigt, auch nur gelesen hätte. Was zunächst die Wahrscheinlichkeit der Anwendung complicirter Zeichnungen betrifft, so weiſs jeder, der mit der Geschichte der Stereoskopie auch nur im Entferntesten bekannt ist, daſs im Jahr 1841, also drei Jahr nach der Erfindung des Stereoskops, nur die einfachen Wheatstone'schen Zeichnungen bekannt waren. Als der einfachste stereoskopische Versuch überhaupt ist aber der stets erkannt worden, durch welchem Wheatstone zu seiner Entdeckung geführt wurde, nämlich die Reflexion eines Lichtes von einem kreisförmig polirten Deckel. Aber eben diesen habe ich angewendet. Ich lasse hier die Beschreibung folgen (Farbenlehre S. 163).

»In einem dunkeln Zimmer stellte ich ein gewöhnliches Spiegelstereoskop so auf, daſs die beiden Zeichnungen desselben von einer Lampe gleich hell beschienen waren. An die Stelle der Lampe wurde nun eine sich selbst entladende Lane'sche elektrische Flasche gestellt, welche bei gleichbleibendem Drehen der Elektrisirmaschine stets nach bestimmten Zeitintervallen sich entlud. Dadurch wurde es möglich, auf die momentane Erscheinung sich vorzubereiten. Ich sowohl als Andere, denen ich diese Versuche zeigte, sahen vollkommen deutlich das körperliche Relief, mitunter aber auch die beiden Projectionen, aus denen es entsteht. Durch diesen Versuch ist erwiesen, daſs wir während eines Blitzes Körper als Körper sehen.«

»Betrachtet man den Reflex einer Lichtflamme in einem

kreisförmig polirten Deckel, etwa dem des Objectivs eines Fernrohrs, so sieht man bekanntlich eine Lichtlinie, je nach der Neigung des Deckels entweder lothrecht oder schief geneigt gegen die Oberfläche desselben. Vertauscht man die Lichtflamme mit dem Funken der sich entladenden Flasche, so sieht man diese stereoskopische Lichtlinie als Weg zweier Funken, die sich entweder im Durchschnittspunkt der Linie mit der Fläche des Deckels in der Mitte desselben begegnen, also auf einander zugehen, oder von ihm nach entgegengesetzten Richtungen hin auszugehen scheinen. Die Erklärung liegt darin, dafs wir uns nach der zufälligen Richtung der Augenaxen nicht der Beleuchtung des Randes in demselben Moment bewufst werden, als der Mitte. Dieser Versuch scheint für den Zustand der Ruhe des Auges während des momentanen Leuchtens zu sprechen.«

Von einem Befangenseyn durch perspectivische oder irgend welche vorgefafste Vorstellungen kann hier nicht die Rede seyn, denn die bei dem elektrischen Licht wahrgenommene Erscheinung ist eine ganz neue, weder bei monocularer noch bei binocularer Betrachtung in gewöhnlicher Beleuchtung sichtbare, welche man ohne Experiment vorherzusagen nicht im Stande gewesen wäre. Gestützt auf Jahre lang fortgesetzte Arbeiten mit dem Stereoskop, als deren Ergebnisse ich hier nur die definitive Erledigung der Frage über die Combination verschiedener den beiden Augen einzeln dargebotener Farbeneindrücke, die Erzeugung des Glanzes durch die Verbindung rauher Flächen die Anwendung des Stereoskops eine Copie von ihrem Original zu unterscheiden und geringe durch Elasticität, Wärme, Feuchtigkeit, Spannung hervorgerufene Volumenänderungen sichtbar zu machen, die Anwendung des Stereoskops auf das Betrachten von Körpern, um ihr Relief als Ebene zu sehen, wovon der Uebergang zur Pseudoskopie die unmittelbare Folge war, die Construction mehrerer eigenthümlicher Stereoskope, von denen eins unter dem Namen Pseudoskop die mannichfachsten Anwendungen gefunden hat, *anführen will*, konnte ich erwarten, dafs kein

Bedürfnifs vorhanden sey, mir die ersten Regeln der Stereoskopie auseinanderzusetzen, um Versuche zu vermeiden, welche »natürlich nichts beweisen können.« Da aber Hr. v. Recklinghausen S. 82 die von mir angegebene stereoskopische Darstellung von Bewegungserscheinungen, deren Ableitung sich von selbst versteht und bei der es sich eben nur um die Ueberwindung einer experimentellen Schwierigkeit handelte, zu »erklären« für nöthig erachtet, so geht daraus hervor, dafs derselbe einen andern Leserkreis voraussetzt als den, für welchen ich geschrieben habe.

X. *Ueber die Nichtidentität der Gröfse der durch Prägen und Gufs in derselben Form von verschiedenen Metallen erhaltenen Medaillen; von H. W. Dove.*

Bekanntlich hat Baudrimont (*Ann. de Ch. et de Ph. T.* 60, *p.* 78) gefunden, dafs die durch denselben Drahtzug gezogenen Drähte, wenn sie von verschiedenen Metallen sind, verschiedene Dicke haben, indem nämlich die Metalle verschieden elastisch sind, und sich vermöge dieser Elasticität, wenn sie aus demselben Loch heraustreten, um ungleiche Gröfsen ausdehnen. Diese Ausdehnung geht daraus hervor, dafs kein Draht aufser Golddraht durch dasselbe Loch, aus welchem er unmittelbar hervorgegangen ist, ohne Kraftanwendung wieder durchgezogen werden kann. Silber erfordert die geringste Kraft, die durch die Elasticität bewirkte Ausdehnung dauert aber noch mehrere Wochen fort.

Es war mir nun wahrscheinlich, dafs bei dem Prägen von Medaillen etwas Aehnliches stattfinden werde, und dafs *daher* Medaillen, welche in verschiedenen Metallen durch *denselben* Prägstempel erhalten sind, in einem etwas ver-

schiedenen Maafsstab ausgeführt seyn werden. Am geeignetsten diefs wahrzunehmen sind Medaillen, bei welchen das darauf Geprägte in Beziehung auf den Rand symmetrisch geordnet ist, wie z. B. bei der Pariser Ausstellungsmedaille die Seite, auf welcher um den französischen Adler in der Mitte die Wappenschilder kreisförmig herumliegen. Ich legte ein in Silber und ein in Bronze ausgeführtes Exemplar in das Stereoskop. Man sieht nach einiger Zeit diese stereoskopisch combinirte Medaille, wenn man den Adler in der Mitte fixirt, in Form eines hohlen Schildes in der eigenthümlichen Farbe einer gleichsam daraus entstehenden Legirung, wovon der Grund aus dem Nonius artigen Verschieben der einzelnen Striche des Gepräges unmittelbar einleuchtet. Ich habe diefs in den Optischen Studien S. 29 bereits beschriebene Ergebnifs auch mit grofsen goldenen und silbernen Medaillen erhalten, welche mir zu diesen Versuchen von der Königlichen Münze in Berlin gütigst anvertraut wurden. Es war mir wahrscheinlich, dafs durch Gufs erhaltene Medaillen dasselbe zeigen würden und diefs hat sich bestätigt für Zinn, Wismuth und Blei. Die dazu angewendeten sehr schön ausgeführten Abgüsse verdanke ich der Güte des Professor Kifs. Die Krone des Hiero veranlafste die Anwendung des specifischen Gewichts zur Prüfung einer Fälschung, das Stereoskop ist eine neue.

XI. *Ueber eine neue Art von Pseudoskopie und ihre Beziehungen zu den von Plateau und Oppel beschriebenen Bewegungsphänomenen; von F. Zöllner.*

1. Obgleich von Wheatstone ursprünglich nur die mit Hülfe stereoskopischer Vorrichtungen erhaltenen Umstülpungen erhabener in vertiefte und vertiefter in erhabene Reliefs als pseudoskopische Erscheinungen bezeichnet wurden [1]), so hat doch Dove mit Recht diesen Begriff erweitert [2]) und ihn auf alle die unter dem alten Namen der Gesichtsbetrüge bisher unvollständig bekannten Erscheinungen ausgedehnt.

Hierdurch mag es gerechtfertigt seyn, wenn im Folgenden unter dieser Bezeichnung eine auffallende Täuschung beschrieben wird, welche ich zufällig an einem für Zeugdruck bestimmten Muster beobachtet habe.

2. In Fig. 4 Taf. VIII ist ein mit dem Original im Wesentlichen übereinstimmendes Schema dieses Musters gegeben und man bemerkt sogleich, vorzugsweise bei etwas seitlich geneigtem Kopfe, eine abwechselnde Convergenz und Divergenz der vier Längsstreifen, obgleich man sich durch Messung [3]) leicht von dem vollkommenen Parallelismus derselben überzeugen kann.

Man bemerkt ferner, dafs die Stärke dieser Täuschung von der Lage der Hauptstreifen zur Verbindungslinie der beiden Augen abhängt und dann ein Maximum erreicht, wenn sich beide Richtungen ungefähr unter einem Winkel von 45° schneiden.

1) *Wheatstone, On some remarkable and hitherto unobserved phenomena of binocular vision.* (*Philos. Trans.* 1852, Ann. Ergzbd. I.)

2) Dove, Optische Studien (Fortsetzung) 1859 S. 19.

3) Oder durch Hinaufsehen unter einem sehr spitzen Winkel nach der Richtung der Längsstreifen.

3. Um über die Ursache dieser Erscheinung Aufschlufs zu erhalten, suchte ich zunächst die Bedingungen derselben möglichst zu vereinfachen und fand hierbei sehr bald, dafs es zur Erzeugung jener Täuschung nicht nothwendig ist, die Hauptstreifen wirklich zu zeichnen, da die Richtung derselben schon durch die gleichmäfsige Aufeinanderfolge der kleinen Querstreifen genügend für das Auge angedeutet ist.

Ich untersuchte aufserdem noch die Abhängigkeit der Erscheinung von folgenden Umständen:

1) von der Anzahl der Querstreifen
2) von dem Abstande derselben
3) von ihrer Neigung zur Richtung der Längsstreifen
4) von dem Abstande der letzteren
5) von der Intensität der Zeichnung.

Als Ergebnifs dieser Untersuchung liefs sich nur feststellen [1]), dafs die pseudoscopische Ablenkung der Hauptstreifen zur Richtung der Querstreifen eine ganz bestimmte ist, so zwar, dafs beide stets nach entgegengesetzten Seiten abwechselnd zu convergiren oder zu divergiren scheinen.

Die Intensität der Zeichnung oder ihr Abheben vom weifsen Grunde des Papiers erwies sich ganz ohne Einflufs und trat für mich die bewufste Täuschung schon ein, sobald nur, selbst mit Hülfe der schwächsten Bleistiftstriche, eine Vorstellung von der Figur erzeugt war [2]).

Die Breite der Streifen ist ganz gleichgültig und man erhält die Täuschung ebenso schön, wenn man Längs- und Querstreifen einfach mit derselben Oeffnung einer Ziehfeder zeichnet, so dafs sich die ganze Figur in wenigen Minuten herstellen läfst.

Abgesehen von der pseudoskopischen Ablenkung der Hauptstreifen zeigt indessen die Fig. 4 Taf. VIII noch eine andere Täuschung, die bei dem ursprünglichen Muster nicht hervortrat, auf die jedoch bei Copirung desselben Hr. Prof.

1) Mit Vernachlässigung der extremsten Fälle.

2) Hierdurch wird die Möglichkeit einer etwa mit Hülfe der Irradiation versuchten Erklärung ausgeschlossen.

Poggendorff die Güte hatte, meine Aufmerksamkeit zu lenken. Es ist diefs die Nonius-artige Verschiebung der zu beiden Seiten der Längsstreifen befindlichen Hälften der Querstreifen. Diese Täuschung, welche dadurch erzeugt wird, dafs wir in unserer Vorstellung je zwei nicht zusammengehörige Hälften dieser Querstreifen combiniren, hat mit der Ablenkung der Längsstreifen durchaus nichts zu schaffen. Man kann sich hiervon leicht durch Wiederholung der Zeichnung in der oben angegebenen Weise überzeugen, wobei die zuletzt erwähnte Täuschung ganz wegfällt [1]).

Noch ist zu bemerken, dafs die Erscheinung auch für monoculare Betrachtung eintritt und natürlich bei hinlänglicher Entfernung des Objectes vom Beobachter, wegen des allmählich überwiegenden Einflusses der Hauptstreifen, verschwindet.

Es bleiben daher im Wesentlichen nur zwei Umstände übrig, welche für die besprochene Pseudoskopie von charakteristischer Bedeutung sind und daher einer Erklärung dieser Erscheinung als Stützpunkte dienen müssen. Diese beiden Umstände sind:

1) Die Abhängigkeit der pseudoskopischen Ablenkung der Hauptstreifen von der Richtung der Querstreifen.

2) Die Abhängigkeit des Maximums jener Ablenkung von dem Neigungswinkel der Hauptstreifen zur Verbindungslinie der beiden Augen. Das Minimum tritt sehr deutlich ein, wenn dieser Winkel 0° oder 90° beträgt.

4. Wenn ich es nun versuche, auf diese beiden Thatsachen gestützt, in Folgendem eine Erklärung der besprochenen Pseudoskopie zu geben und hierbei auf die Erörterung der bereits früher von Plateau [2]) und Oppel [3])

1) Ich hätte es daher auch vorgezogen diese einfachere Zeichnung an Stelle der in Fig. 4 Taf. VIII stehenden zu geben, wenn nicht zur letzteren bereits die Druckplatte bei Einlieferung der Abhandlung angefertigt gewesen wäre.

2) Pogg. Annal. Bd. LXXX, S. 290.

3) Pogg. Annal. Bd. XCIX, S. 540 — 561.

beschriebenen pseudoskopischen Bewegungsphänomene geführt werde, so mufs ich gleich Eingangs darum bitten, diese Erklärung für nichts mehr als einen Versuch einer solchen hinzunehmen und mir in Beurtheilung derselben Nachsicht widerfahren zu lassen.

Wir werden zunächst als feststehend annehmen können, dafs die vorliegende Täuschung keine physikalische ist, wie eine grofse Anzahl der sogenannten Irradiationsphänomene [1]), sondern vielmehr eine rein psychische, bei welcher das Urtheil des Beobachters über den Parallelismus zweier geraden Linien gefälscht wird, so dafs von diesem Gesichtspunkte aus die in Rede stehende Erscheinung mit jenen bekannten Täuschungen in eine Kategorie zu stellen ist, durch welche wir die Mondscheibe in der Nähe des Horizontes vergröfsert erblicken und die Gröfse eines nahe vorbeifliegenden aber von uns in grofse Entfernung versetzten Insectes so bedeutend überschätzen [2]).

Wir begnügen uns damit, diese Erscheinungen dadurch zu erklären, dafs wir die Umstände aufweisen, welche uns zu einem falschen Urtheil über die Entfernung des wahrgenommenen Objectes und dadurch bei constantem Sehwinkel zu einem falschen Schlufs über dessen Gröfse veranlassen.

Ebenso will ich es nun nach Analogie dieser rein psychologischen Erklärung versuchen, im Folgenden nachzuweisen, *wodurch* und *auf welche Weise* wir bei der vorliegenden Zeichnung zu einem falschen Schlufs über die räumlichen Beziehungen der Hauptstreifen verführt werden.

5. Als unmittelbares Ergebnifs der Beobachtung steht fest, dafs wir durch das Vorhandenseyn der schrägen Querstreifen zu jener Täuschung verlafst werden. — Um nun

1) A. Fick, Arch. f. Ophthalm. II. 2. S. 70 bis 76.

2) Da also bei constanter Gröfse desselben Netzhautbildes ganz verschiedene Vorstellungen von der Gröfse des wahrgenommenen Objectes in uns erzeugt werden können, so sind wir durch die unmittelbare sinnliche Wahrnehmung *allein* nicht befähigt, bestimmte Vorstellungen von den Dimensionen der uns umgebenden Gegenstände zu erhalten.

auch zu ermitteln, auf welche Weise diefs geschieht, müssen wir zuerst ganz allgemein untersuchen, wie die Vorstellung vom Parallelismus überhaupt in uns erzeugt werde.

Wir definiren zwei Linien als parallel, wenn der kürzeste Abstand an allen ihren Punkten derselbe ist.

Ist die Ausdehnung der beiden Linien sehr grofs, so dafs wir dieselben nicht mehr bequem übersehen können, so müssen wir uns messender Instrumente bedienen, um ihre Entfernung an verschiedenen Punkten zu vergleichen und alsdann schliefsen wir aus der gefundenen Gleichheit oder Ungleichheit ihres Abstandes auf ihren Parallelismus oder Nichtparallelismus. Es ist also in diesem Falle die Vorstellung vom Parallelismus jener Linien das Resultat eines logischen Schlusses, welcher mit Hülfe unseres Verstandes aus gewissen Thatsachen der Beobachtung abgeleitet wird.

Ist dagegen die Ausdehnung der Linien eine so geringe, dafs wir dieselben mit »einem Blick« übersehen können, so gelangen wir *anscheinend* unmittelbar zur Vorstellung ihres Parallelismus, ohne erst ihren Abstand besonders an verschiedenen Punkten zu vergleichen. Ich nehme indessen an, und diefs ist im Grunde die einzige Hypothese welche gemacht wird, *dafs diese Unmittelbarkeit eine nur scheinbare ist, und allein dadurch erzeugt wird, dafs wir uns wegen der Schnelligkeit der mit Hülfe unserer Augen angestellten Vergleichungen dieser Operationen gar nicht einzeln bewufst werden, sondern vielmehr sogleich das Endresultat derselben — den daraus gezogenen Schlufs — als Resultat einer unmittelbaren Wahrnehmung ansprechen* [1]).

Wir verzichten hier vorläufig auf jede weitere Discussion über die gröfsere oder geringere Wahrscheinlichkeit dieser Annahme, hoffen indessen im Laufe der folgenden Untersuchungen Gelegenheit zu haben, uns wenigstens von der grofsen Fruchtbarkeit derselben zu überzeugen.

Wir übertragen dieselbe zunächst auf die Vorstellungen

1) Vergl. George, die fünf Sinne als Grundlage der Psychologie (Berlin 1846) S. 14.

der Convergenz und Divergenz und nehmen auch hier an, dafs diese Vorstellungen die Resultate von Schlüssen sind, welche wir aus der successiven Vergleichung des Abstandes homologer Punkte der verglichenen Linien ableiten.

Ob diese, uns wegen ihrer Schnelligkeit nicht zum Bewufstseyn kommenden, Operationen des Verstandes von entsprechenden Bewegungen des Augapfels begleitet sind, kann hier nicht näher untersucht werden; indessen ist es eine Thatsache, von der sich jeder aufmerksame Beobachter leicht überzeugen kann, dafs die Beweglichkeit der Augenaxen bei der *genauen* Betrachtung der Lagenverhältnisse zweier geraden Linien eine nicht unwesentliche Rolle spielt.

6. Wir brechen hier vorläufig den Gang unserer bisherigen Untersuchung ab, behalten uns indessen vor, denselben später wieder aufzunehmen, nachdem wir zuvor eine gewisse Gruppe von Erscheinungen einer näheren Betrachtung unterworfen haben.

Es ist diefs das Gebiet der sogenannten *Contrastwirkungen* [1]), deren Ursache wir zunächst in der eigenthümlichen Beschaffenheit unseres Sensoriums suchen, einen andauernd empfundenen Zustand bei plötzlicher Unterbrechung desselben noch kurze Zeit nachher als den entgegengesetzten wahrzunehmen.

Plateau ist, soweit mir bekannt, der Erste gewesen, welcher die Gesammtheit der hierher gehörigen Erscheinungen unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zu betrachten versucht hat [2]). Das Wesentliche seiner Hypothese besteht in der Annahme von zwei entgegengesetzten Erregungszuständen, welche das afficirte Organ nach beendeter Einwirkung der erregenden Ursache periodisch oder »oscillatorisch« mit abnehmender Stärke durchläuft, ehe es den normalen Ruhezustand wieder erlangt hat.

Wenn mit Hülfe dieser Annahme nur das Phänomen

1) Vgl. Oppel, Pogg. Ann. Bd. XCIX, S. 543.

2) *Plateau, Essai d'une théorie générale comprenant l'ensemble des apparences visuelles qui succèdent à la contemplation des objets colorés etc.* (*Mém. de l'acad. de Bruxelles T. VIII.*)

der zufälligen oder subjectiven Farben erklärt werden soll, so kann man mit dem Begriff jener hypothetischen »entgegengesetzten Erregungszustände« eine ganz bestimmte Vorstellung verbinden, indem man sich die afficirt gewesene Stelle der Netzhaut einfach als in Schwingungen versetzt denkt, welche durch ihre Vibrationsgeschwindigkeit diejenigen des ursprünglich empfangenen Eindruckes entweder zu Weifs ergänzen oder mit denselben qualitativ übereinstimmen. Wenn aber der Erfinder dieser Hypothese in einer späteren Abhandlung [1]) sein »Princip der Oscillationen« auch zur Erklärung jener eigenthümlichen Bewegung der Gegenstände anwendet, welche man bei andauernder Betrachtung gleichförmig bewegter und dann plötzlich in Ruhe versetzter Objecte noch kurze Zeit in entgegengesetzter Richtung wahrzunehmen glaubt [2]), so dürfte es jedenfalls nicht leicht seyn, sich hierbei von der Art dieser entgegengesetzten Erregungszustände einen auch nur einigermafsen klaren Begriff zu machen [3]).

7. Aber abgesehen von diesem Umstande, liegt der ganzen Plateau'schen Hypothese eine Annahme zu Grunde, welche durchaus als willkührlich ercheinen mufs.

Es wird nämlich der Sitz aller hierher gehörigen pseudoskopischen Erscheinungen in das afficirt gewesene Organ selbst verlegt, während wir doch oben an der pseudoskopisch vergröfserten Mondscheibe in der Nähe des Horizontes gesehen haben, dafs zwei gleich grofse Netzhautbilder unter gewissen Umständen dennoch Vorstellungen einer ganz verschiedenen Gröfse des wahrgenommenen Objectes in uns erzeugen können. Wäre es also nicht denkbar,

1) Pogg. Ann. Bd. LXXX, S. 287 (mitgetheilt aus *T. XVI* des *Bullet. de l'acad. de Bruxelles.*)

2) Es ist diefs die bekannte Bewegung der Gegenstände, welche uns in einem Eisenbahnwagen beim Stillhalten desselben zu der falschen Meinung veranlafst, es bewege sich der Wagen noch kurze Zeit langsam in entgegengesetzter Richtung.

3) Wenn man eben hierunter nicht ein wirkliches Vorhandenseyn entgegengesetzt bewegter Netzhautbilder verstehen will, was aber offenbar gerade erklärt werden soll.

dafs dasselbe, was hier in Bezug auf räumliche Dimensionen der Netzhautbilder stattfindet, auch in Bezug auf Reihe und Bewegung derselben stattfinden kann?

Hierdurch wird, wie ich glaube, die Frage nach dem Sitz der Plateau'schen Bewegungsphänomene, ob in dem unmittelbar afficirten Organ (der Netzhaut) oder in dem Organe der Seelenthätigkeit (dem Gehirn), als eine gerechtfertigte erscheinen.

Wie man sieht würde im letzteren Falle die Erklärung für das beobachtete Phänomen nur eine rein psychologische seyn können und wir müfsten uns alsdann hierbei mit demjenigen Grade der Evidenz begnügen, welcher nach dem heutigen Standpunkte unserer Erkenntnifs den Erklärungen auf jenem Gebiete eigen ist. Indessen erinnere ich nochmals daran, dafs wir die Vergröfserung der Mondscheibe am Horizont und die Wirkungen der sogenannten Luftperspective ebenfalls rein psychologisch und, wie ich glaube, für unser wissenschaftliches Bedürfnifs vollkommen befriedigend erklären, indem wir nachweisen, wie unser Urtheil bei constantem Sehwinkel des wahrgenommenen Objectes über dessen Entfernung getäuscht und wir so zu einem falschen Schlufs über seine Gröfse verleitet werden.

8. Die der Plateau'schen Hypothese zu Grunde liegende Annahme wird aber sogar unwahrscheinlich, wenn nicht unhaltbar [1]), sobald man erwägt, dafs es auch mit verschlossenen Augen möglich ist, durch mehrmaliges schnelles Herumdrehen um sich selbst, jene bekannte Bewegung der Gegenstände zu erzeugen, welche wir beim sogenannten Schwindel zu beobachten glauben. Diese Erscheinung ist den oben besprochenen Phänomenen so ähnlich, dafs man nur höchst gezwungen die Gleichartigkeit des Ursprungs beider in Abrede stellen kann, wie auch Oppel am Schlusse seiner mehrfach citirten Abhandlung mit Recht hervorhebt.

Dessenungeachtet besteht insofern ein wesentlicher Un-

1) Natürlich nur in ihrer Anwendung auf die besagten Bewegungsphänomene. Von den subjectiven Farben sehen wir hier wie auch im Folgenden gänzlich ab.

terschied zwischen beiden Bewegungsarten, als im zuletzt erwähnten Fall die Richtung der beobachteten Scheinbewegung stets die entgegengesetzte von der Drehungsrichtung unseres Körpers ist, so dafs also bei geöffneten Augen jene pseudoskopische Bewegung in ihrer Richtung *übereinstimmend* mit derjenigen ist, welche wir bei der Drehung an den uns umgebenden Gegenständen beobachteten.

Wir schliefsen nun hieraus Folgendes:

Da in uns auch ohne vorhergegangene Reizung der Netzhaut die Vorstellung einer scheinbaren Bewegung der um uns befindlichen Gegenstände erzeugt werden kann, so mufs die Ursache dieser Erscheinung in einem falschen Schlufs über die Unveränderlichkeit der örtlichen Beziehungen jener scheinbar bewegten Objecte zu unserem eigenen Standpunkte gesucht werden.

Wir werden daher diese Erscheinungen erklärt haben, wenn es uns nachzuweisen gelingt, wodurch und wie wir zu jenem falschen Schlufs verleitet werden.

9. Aus demselben Grunde, weshalb wir bekanntlich nie im Stande sind über die absolute Ruhe eines Körpers im Weltraume zu entscheiden, können auch unsere unmittelbaren Vorstellungen von Ruhe oder Bewegung eines Objectes nur relative seyn, d. h. dieselben können nur dadurch in uns erzeugt werden, dafs wir die Lage eines Körpers mit der eines anderen vergleichen und alsdann aus der Constanz oder Veränderlichkeit des gegenseitigen Abstandes auf Ruhe oder Bewegung der verglichenen Objecte schliefsen.

Ist daher die Anzahl dieser Gegenstände nur zwei, so ist es vollkommen willkürlich, entweder den einen oder den anderen oder beide als bewegte aufzufassen. War der eine unser eigener Körper, so mufs dieser Umstand (vorausgesetzt, dafs es uns an anderen Vergleichungspunkten fehlt) nothwendig zu jenen bekannten Täuschungen Veranlassung geben, bei denen wir z. B. auf einem Schiffe die scheinbare Bewegung der Ufer für eine wirkliche halten und in einem ruhenden Eisenbahnwagen durch einen lang-

sam dicht vorbeifahrenden Zug zu der falschen Meinung veranlafst werden, es bewege sich der mit uns stillstehende Zug.

Gerade der zuletzt erwähnte Fall giebt einem Jeden zu den interessantesten Beobachtungen Veranlassung, indem es hierbei sehr oft möglich ist, nur durch die willkürlich veränderte Thätigkeit unseres reflectirenden Verstandes jene Täuschung abwechselnd hervorzurufen oder zu unterdrücken.

Man wird in der bisherigen Deduction über die Entstehung der Vorstellungen von Ruhe und Bewegung mit Leichtigkeit eine vollkommene Analogie zu der obigen (§. 5) über das Zustandekommen der Vorstellungen vom Parallelismus oder Nichtparallelismus zweier geraden Linien wieder erkennen, so dafs wir das Resultat unserer bis jetzt angestellten Untersuchung folgendermafsen ausdrücken können:

Die Vorstellnngen vom Parallelismus oder Nichtparallelismus zweier geraden Linien einerseits und diejenigen von der Ruhe oder Bewegung eines Körpers andrerseits, sind nicht unmittelbare Ergebnisse der sinnlichen Wahrnehmung, sondern Resultate von logischen Schlüssen, welche wir mit Hülfe der reflectirenden oder vergleichenden Thätigkeit unseres Verstandes aus den durch das Auge gegebenen Beobachtungsdaten ableiten [1]. *Nur die grofse Geschwindigkeit dieser sehr schnell auf einander folgenden Verstandesoperationen verhindert es, dafs uns dieselben einzeln zum Bewufstseyn kommen.*

10. Dessenungeachtet entsteht jetzt die Frage, ob die besagten Vorstellungen eine gleiche oder verschiedene Zeit zu ihrer Entwickelung in unserem Bewufstseyn erfordern und wir wollen vorerst diese Frage in Bezug auf die Vorstellungen von Ruhe und Bewegung zu beantworten suchen.

Angenommen es wäre von zwei Sternen ohne sichtbaren

1) Ganz in derselben Weise, wie diefs in der Wissenschaft aus den erst mühsam gesammelten Beobachtungsgröfsen auf eine uns bewufste Weise zu geschehen pflegt.

Durchmesser aus theoretischen Gründen wahrscheinlich, dafs beide Planeten seyen.

Um die Richtigkeit unserer Vermuthung durch die Beobachtung näher zu prüfen, müssen wir zu verschiedenen Zeiten die Abstände der fraglichen Planeten von irgend einem Fixsterne zu wiederholten Malen messen; aus der Constanz oder Veränderlichkeit dieser Abstände schliefsen wir alsdann auf die Ruhe oder Bewegung der beiden Sterne. Während wir indessen schon am ersten Beobachtungsabend durch die geringste, merkbare Veränderung des einen der gemessenen Abstände zur Vorstellung von der Beweglichkeit des betreffenden Sternes gelangen können, ist aus der Unveränderlichkeit jenes Abstandes beim zweiten Stern durchaus nicht mit Nothwendigkeit auf seine Unbeweglichkeit zu schliefsen, sondern mit demselben Rechte zunächst nur auf eine während der Beobachtungszeit für unser Instrument unmerkliche Bewegung. Erst wenn sich diese Unveränderlichkeit während einer gewissen Zeit bewährt hat, wird die Ruhe jenes Sternes zu einer Wahrscheinlichkeit, welche sich mit wachsender Zeit und der Anzahl der während derselben angestellten Beobachtungen asymptotisch der Gewifsheit nähert. Es ist demnach eine gröfsere Zeit erforderlich, um uns von der Ruhe des einen wie von der Beweglichkeit des anderen Sternes zu überzeugen.

11. Setzen wir nun an die Stelle jenes Fixsternes unseren eigenen Körper, auf den wir im täglichen Leben alle Bewegungen zu beziehen gewohnt sind, an Stelle der beiden anderen Sterne irgend zwei beliebige Objecte und nehmen nun wieder wie früher an, die einzelnen Vergleichungen der Ortsbeziehungen jener Gegenstände zu unserm Körper erfolgten in so schneller Aufeinanderfolge, dafs sie uns einzeln gar nicht zum Bewufstseyn kommen, so haben wir, wie schon oben angedeutet, die genetische Entwickelung der Vorstellungen von Ruhe oder Bewegung eines Körpers im täglichen Leben.

Da nun die Dauer jener angenommenen Vergleichungen,

mag dieselbe noch so kurz seyn, doch stets eine endliche seyn mufs, so ziehen wir aus dem Vorhergehenden den folgenden Schlufs:

Die Vorstellung der Ruhe erfordert eine gröfsere Zeit zu ihrer Entstehung als die Vorstellung der Bewegung eines Körpers.

12. Wir gelangen nun durch ähnliche Betrachtungen zu einem vollkommen analogen Schlufs in Bezug auf die Vorstellungen vom Parallelismus oder Nichtparallelismus zweier geraden Linien. Wir haben nämlich oben (§. 5) gesehen, dafs diese Vorstellungen ebenfalls durch schnell aufeinanderfolgende Vergleichungen der Abstände homologer Punkte der geraden Linien in uns entstehen. Die Wahrscheinlichkeit des vollkommenen Parallelismus wächst aber mit dem Abstande und der Anzahl der verglichenen Punkte-Paare in den geraden Linien und nähert sich mit der Zunahme dieser Gröfsen asymptotisch der Gewifsheit. Da nun auch hier die einzelnen Vergleichungen eine gewisse, endliche Zeit beanspruchen und zur Entscheidung, ob zwei Linien parallel sind, eine gröfsere Strecke von Punkten verglichen werden mufs, als diefs zur Entscheinung der Convergenz oder Divergenz erforderlich ist, so schliefsen wir auch hier:

Die Vorstellung des Parallelismus erfordert eine gröfsere Zeit zu ihrer Entstehung als die Vorstellung der Convergenz oder Divergenz zweier geraden Linien.

13. Bemerken wir endlich zum Schlufs unserer bisherigen Entwickelung noch Folgendes. Wenn man aus einer regelmäfsig, periodisch wiederkehrenden Erscheinung auch auf die nächstfolgende *ihrer Beschaffenheit nach unveränderte* Wiederkehr derselben schliefst, so ist diefs bekanntlich ein sogenannter »Schlufs durch unvollständige Induction«, der erst dann logisch bindende Kraft erhält, wenn sich aus allgemeinen Gesetzen nachweisen läfst, dafs diese Erscheinung nothwendig wiederkehren mufs. Nichts desto weniger wird die Wahrscheinlichkeit der erwarteten Wie-

derkehr in einem bestimmten Verhältnifs mit der Anzahl der bereits beobachteten Erscheinungen wachsen müssen [1]).

Auf diese Art des Schliefsens sind wir nun durch eine gewisse Trägheit unseres Reflexionsvermögens fast allein bei Verarbeitung der täglich in uns aufgenommenen sinnlichen Eindrücke zu bestimmten Vorstellungen angewiesen und wir haben uns durch die im Allgemeinen regelmäfsige Uebereinstimmung dieser Schlüsse mit der Wirklichkeit so sehr daran gewöhnt, diefs als ausnahmelose Regel zu betrachten, dafs jede Abweichung hiervon nothwendig zu Täuschungen führen mufs. Auch hier nehmen wir nach Analogie des Obigen eine so schnelle Aufeinanderfolge der einzelnen Operationen an, dafs uns diese als solche nicht zum Bewufstseyn kommen und wir nur die durch den abgeleiten Schlufs gewonnene Vorstellung als etwas in der Wirklichkeit Vorhandenes ansprechen.

14. Wir wollen nun versuchen mit Hülfe der im Vorhergehenden entwickelten Sätze, zunächst die von Plateau und Oppel an den oben citirten Stellen beschriebenen Bewegungserscheinungen zu erklären.

Ich wähle hierzu den einfachsten Fall und nehme an, es bewege sich eine Reihe gleich weit abstehender Punkte mit gleichförmiger Geschwindigkeit in gerader Linie z. B. von links nach rechts.

Hat die Bewegung eine gewisse Zeit lang gedauert, so erwarten wir (§. 13) die Fortdauer derselben auch für den nächsten Moment und zwar mit desto gröfserer Gewifsheit, je öfter unserer Erwartung entsprochen worden ist, d. h. je länger diese Bewegung gedauert hat. Treten daher die bewegten Punkte plötzlich in den Zustand der Ruhe, so gelangt diese Erscheinung zwar sogleich durch die veränderte Affection der Netzhaut zu unserem Bewufstseyn, aber es folgt aus §. 11, dafs wir diese Aenderung zunächst nur als veränderten *Bewegungszustand* wahrnehmen können, da zur Erzeugung der Vorstellung von Ruhe unsere Reflexion *erst* eine gewisse Zeit lang thätig gewesen seyn mufs. Je

1) Vergl. G. Hagen, Grundzüge der Wahrscheinlichkeitsrechnung §. 7.

gröfser und zuversichtlicher nun unsere Erwartung von der Fortdauer der beobachteten Beweglichkeit gewesen ist, desto längere Zeit wird unsere Reflexionsthätigkeit in Anspruch genommen werden müssen, um in uns die Vorstellung von der Ruhe der vorher bewegten Punkte zu erzeugen, da wir oben gesehen haben, dafs die Ueberzeugung von der Ruhe eines Körpers eine mit wachsender Beobachtungszeit sich asymptotisch der absoluten Gewifsheit nähernde Gröfse ist.

15. Ist aber einmal zugegeben, dafs wir einen längere Zeit hindurch geradlinig bewegten und dann plötzlich in Ruhe versetzten Körper noch kurze Zeit nach Eintritt der Ruhe als einen *bewegten* wahrnehmen müssen, so sind hier im Allgemeinen nur zwei Fälle als möglich anzunehmen [1]): entweder der Körper bewegt sich nach der ursprünglichen Richtung weiter oder nach der entgegengesetzten.

Treten indessen bei dem plötzlichen Uebergang des Körpers aus der Bewegung in Ruhe Erscheinungen ein, welche die Bildung der einen oder anderen jener Vorstellungen (von der Richtung der Bewegung) begünstigen, so wird hierdurch auch allein die Richtung der scheinbaren Bewegung bedingt seyn. Eine solche Begünstigung läfst sich nun in der That in vorliegendem Fall sehr leicht nachweisen.

Wenn nämlich ein geradlinig bewegter Körper in die entgegengesetzte Bewegung übergeht, so mufs er nothwendig die Ruhelage passiren, so dafs dieser Zustand entweder als Endzustand der bisherigen oder als Anfangszustand der entgegengesetzten Bewegung des Körpers aufgefafst werden kann. Da der erste dieser beiden Fälle als dauernder Zustand durch die einmal supponirte Beweglichkeit ausgeschlossen ist, so bleibt nur der letzte übrig und es mufs sich da-

1) Es würde die Deduction unnöthigerweise verlängern, wollte man der gröfseren Allgemeinheit wegen, die Möglichkeit einer nach allen denkbaren Richtungen stattfindenden Bewegung des Körpers annehmen und alsdann nach dem Satze des zureichenden Grundes die Wahrscheinlichkeit der beiden oben *unmittelbar* angenommenen Richtungen beweisen.

her der Körper für unser Bewufstseyn nach der entgegengesetzten Seite bewegen, was zunächst bewiesen werden sollte.

16. Untersuchen wir jetzt die weiteren Beziehungen, welche nach der entwickelten Theorie zwischen der Scheinbewegung und der ursprünglichen zu erwarten sind und sehen zu, wie weit die auf diesem Wege gewonnenen Resultate mit den Ergebnissen der Beobachtung übereinstimmen.

Bezeichnen wir die Gröfse der ursprünglichen Bewegung mit G die der Scheinbewegung mit g, ferner die Dauer der ursprünglichen Bewegung mit D, die der Scheinbewegung mit d, so sind nur folgende Beziehungen denkbar:

1. g als Function von G
2. g » » » D
3. d » » » G
4. d » » » D

In Betreff der ersten Beziehung folgt unmittelbar aus §. 13, dafs allgemein g mit G wachsen mufs, und zwar bis zu einem gewissen Maximum, welches dadurch bedingt ist, dafs es bei sehr schneller Bewegung nicht mehr möglich ist, einzelne Gegenstände zu unterscheiden, wodurch natürlich die Vorstellung von der Bewegung derselben überhaupt vernichtet wird.

Diefs stimmt mit den Beobachtungen **Oppels** an seinem »Antirrheoskop« überein.

Derselbe sagt hierüber nämlich Folgendes (**Pogg.** Ann. Bd. 99, S. 555).

»Ein *sehr wichtiger* Punkt bei der Hervorrufung des besprochenen Phänomens ist, wie mir meine Versuche gezeigt haben, das Treffen der geeigneten *Geschwindigkeit* der ursprünglichen Bewegung (also der Umdrehung der Kurbel). Denn die Gröfse des beabsichtigten Effectes [1]) nimmt, wenn man diese Schnelligkeit von einem Minimum an wachsen läfst, *Anfangs* deutlich mit derselben

1) Worunter also, da nichts Besonderes bemerkt ist, *Geschwindigkeit und Dauer* zu verstehen ist.

zu, aber nur bis zu einer gewissen Gränze, von welcher an sie, bei noch gröfserer Drehungsgeschwindigkeit, ziemlich rasch wieder abnimmt«.

17. Die zweite Beziehung ist nach unserer Theorie geradezu unmöglich und es giebt, so weit mir bekannt, bis jetzt keine Thatsache, welche dieser Folgerung widerspräche.

Die Existenz der dritten Beziehung müssen wir etwas ausführlicher motiviren.

Es ist oben (§. 9) gezeigt worden, dafs die Vorstellung von der Bewegung eines Körpers in uns durch wiederholte, schnell aufeinanderfolgende Vergleichungen desselben mit der Lage unseres eigenen Körpers entsteht, indem wir aus der Veränderlichkeit des Abstandes beider Objecte auf die Beweglichkeit des einen schliefsen.

Die Dauer dieser Elementaroperationen betrachten wir als eine für dasselbe Individuum constante, so dafs innerhalb gleicher Zeiträume auch eine gleiche Anzahl jener Vergleichungen vollendet ist.

Wenn daher die während zwei solcher Vergleichungen stattfindende Ortsveräderung des Körpers für unser Organ unmerklich ist, so werden erst drei solcher Elementarvergleichungen combinirt in uns die Vorstellung von der Bewegung des Körpers erzeugen können u. s. w., so dafs wir zu folgendem Satz geführt werden:

Um zur einmaligen Vorstellung von der Bewegung eines Körpers zu gelangen, mufs eine desto gröfsere Anzahl von Elementarvergleichungen combinirt werden, je langsamer die Bewegung ist, oder in anderer Form:

Die Anzahl der in gleichen Zeiträumen in uns gebildeten Vorstellungen von der Bewegung eines Körpers ist desto geringer, je langsamer die Bewegung ist.

Da nun aber nach §. 13 mit der Anzahl dieser Vorstellungen auch die Wahrscheinlichkeit der Wiederholung desselben Processes in uns wächst und, wie bereits oben gezeigt, nach wirklich eingetretener Ruhe, eine der Gröfse jener Wahrscheinlichkeit entsprechende Anzahl von neuen Vergleichungen angestellt werden mufs, um den begangenen

Fehlschlufs zu vernichten, so folgt auch für die dritte der oben aufgestellten Beziehungen, dafs d mit G bis zu einem gewissen Maximum wachsen und dann, aus denselben Gründen wie bei der ersten Beziehung wieder abnehmen mufs.

Auch diefs Resultat stimmt nach der oben (§. 16) citirten Stelle mit den Beobachtungen Oppel's überein.

18. Die vierte der aufgestellten Beziehungen folgt unmittelbar aus den §§. 13 und 14, so zwar, dafs sich d bei continuirlicher Zunahme von D stets einer gewissen Gränze nähert, ohne dieselbe je zu erreichen. Diese Folgerung behält indessen nur für den idealen Fall einer unveränderten Energie des Auges ihre Gültigkeit, durch dessen Affection die Vorstellung von der Bewegung in uns vermittelt wird. Lassen wir daher diese Annahme, als in der Wirklichkeit nicht existirend, fallen, so gelangen wir auch hier zur Annahme eines gewissen Maximums, was wiederum mit den Ergebnissen der Beobachtung übereinstimmt. Die Worte Oppel's über diesen Punkt lauten: (*l. c. p.* 555)

»Etwas ganz Aehnliches gilt auch in Bezug auf die zweckmäfsige *Dauer* der anregenden Bewegung. Auch hier scheint es ein Maximum zu geben, welches nicht ohne Minderung des Erfolges überschritten werden darf, und welches noch ziemlich weit diefsseits derjenigen Gränze zu liegen scheint, bei welcher eine völlige Abstumpfung oder *Ermüdung* des Auges eintritt.

19. Wir haben bei unserer bisherigen Deduction stets der Einfachheit halber die Voraussetzung gemacht, dafs die Scheinbewegung an den ursprünglich bewegten Objecten selber beobachtet werde. Es bleibt uns jetzt noch zu beweisen übrig, dafs sich diese Bewegung auch auf andere Gegenstände übertragen lasse.

Es ist §. 14 die besagte Scheinbewegung mittelbar als die Folge eines Schlusses durch unvollständige Induction hingestellt worden und wir haben gesehen, dafs das Wesen dieses Schlusses gerade darin besteht, dafs man hierbei vollkommen von der *Ursache* der beobachteten Erscheinung *absieht* und nur von den bereits eingetroffenen Fällen auf

das Eintreffen der Erscheinung für die nächsten Momente schliefst.

Es besteht nun aber im vorliegenden Falle zwischen den ursprünglich bewegten Objecten und den anderen Gegenständen kein anderer Unterschied, als in Bezug auf die Ursache ihrer Beweglichkeit. Wir könnten es für wahrscheinlicher halten, den einmal als bewegt aufgefafsten Gegenstand deshalb auch ferner für leichter beweglich zu halten als z. B. das Dach eines Hauses, auf welches wir nach beobachteter Bewegung unsere Aufmerksamkeit richten. Indessen man sieht leicht, dafs diese gröfsere oder geringere Wahrscheinlichkeit der Bewegung unserer Netzhautbilder erst durch eine besondere Reflexion über die Ursache jener Bewegung in uns erzeugt werden mufs, wozu jedoch nicht eher eine Veranlassung vorliegt, ehe sich nicht wirklich die bereits indicirte Vorstellung einer regressiven Bewegung (§. 11 und §. 15) in uns entwickelt hat, d. h. ehe die besagte Täuschung nicht wirklich stattgefunden hat. Es folgt hieraus:

Dafs sich die an den ursprünglich bewegten Gegenständen beobachtete Scheinbewegung auf alle Netzhautbilder übertragen müsse, welche sich vor Ablauf einer gewissen, vom Ende der ursprünglichen Bewegung an gerechneten Zeit im Auge vorfinden, was bewiesen werden sollte.

Dieser Umstand erklärt nun in Rücksicht auf das Frühere mit Leichtigkeit die bekannten Plateau'schen Phänomene [1]) an der rotirenden Spirale. Der verschiedene Grad derselben bei verschiedenen Individuen folgt ebenfalls ganz ungezwungen aus der ungleichen Dauer der Elementaroperationen, die höchstwahrscheinlich eine Function des betreffenden Organismus seyn wird und über deren Gröfse unsere Hypothese durchaus keine bestimmte Beschränkung auferlegt.

20. Durch die zuletzt angestellten Betrachtungen sind wir nun hinlänglich vorbereitet, um uns zur Erklärung derjenigen Bewegung anzuschicken, welche wir nach mehrma-

1) Vergl. Pogg. Ann. Bd. LXXX, S. 290.

ligem schnellem Herumdrehen um uns selbst (mag diefs mit verschlossenen oder geöffneten Augen geschehen) noch kurze Zeit an den uns umgebenden Gegenständen zu beobachten glauben.

Als Veranlassung zur Erzeugung der Vorstellungen von Ruhe und Bewegung eines Körpers haben wir bis jetzt nur die Reizung der Netzhaut kennen gelernt, d. h. die Unveränderlichkeit oder Veränderlichkeit der Bilder in unserem Auge. Man sieht indessen leicht, dafs die Vorstellung einer Bewegung, (und zwar einer bestimmt gerichteten) auch ohne diese Reizung in uns erzeugt werden müsse, sobald wir selber durch unseren Willen continuirlich die Veranlassung dieser Bewegung sind, wie diefs z. B. bei der Drehung um uns selbst offenbar der Fall ist.

Wir sind nämlich seit der frühesten Kindheit daran gewöhnt, auf jeden bestimmten Act des Willens, welcher sich auf die Beweglichkeit unseres Körpers bezieht, auch die entsprechende Bewegung desselben mit unsern Augen wahrzunehmen, so dafs wir durch diese andauernde und nie getäuschte Uebereinstimmung der gewollten mit der gesehenen Bewegung auch auf das weitere Fortbestehen dieser Uebereinstimmung schliefsen und daher unmittelbar mit dem Acte des Wollens die Vorstellung der beabsichtigten Bewegung verknüpfen.

Wir müssen also im vorliegenden Falle auch mit verschlossenen Augen zur Vorstellung sowohl vom Objecte als auch von der Richtung dieser Bewegung gelangen können.

21. Tritt nun plötzlich Ruhe ein, so folgt aus §. 11 und §. 15 zunächst eine pseudoskopische Bewegung des bisher bewegten Objectes nach der entgegensetzten Richtung und nach §. 19 die Uebertragung dieser Bewegung (*in derselben Richtung*) auf andere Ocjecte. Diefs stimmt aber mit den oben (§. 8) über diese Bewegung angegebenen Thatsachen vollkommen überein.

Dafs der beschriebene Effect wesentlich der gleiche ist, *wenn die* ursprüngliche Umdrehung mit geöffneten Augen

vor sich geht, scheint mir daraus zu folgen, dafs zur Erzeugung der Vorstellung von unserer Eigenbewegung die Reflexionsthätigkeit bereits vollkommen in Anspruch genommen ist, so dafs diese Vorstellung über diejenige, welche durch Bewegung der Netzhautbilder nach entgegengesetzter Richtung etwa erzeugt werden könnte, gleichsam prädominirt [1]).

Indessen dürfte es nach der bisherigen Entwickelung wahrscheinlicher seyn, an Stelle der Gleichzeitigkeit von Vorstellungen im Bewufstseyn eine so schnelle Aufeinanderfolge derselben anzunehmen, dafs nur durch diese Schnelligkeit der Eindruck einer scheinbaren Gleichzeitigkeit in uns erzeugt wird. Dann würde sich natürlich von zwei Vorstellungen immer nur diejenige gerade entwickeln können, zu deren Bildung die ursächlichen Bedingungen am günstigsten sind.

22. Hiermit hätten wir nun das Gebiet der bis jetzt bekannten pseudoskopischen Bewegungsphänomene erschöpft und dieselben aus einer, wie ich glaube, sehr einfachen Annahme über den Bildungsprozefs unserer Vorstellungen genügend erklärt. Wir wenden uns jetzt mit Hülfe derselben Hypothese zur Erklärung der oben beschriebenen und durch eine Zeichnung veranschaulichten Pseudoskopie [2]).

Nach §. 12 findet zwischen den Vorstellungen der Ruhe und der Bewegung einerseits und den Vorstellungen des Parallelismus und Nichtparallelismus andererseits eine vollkommene Analogie statt. Die Ursache dieser Uebereinstimmung liegt nach unserer Hypothese offenbar darin, dafs beide Classen von Vorstellungen durch die Unveränder-

1) Wollte man nämlich nach der **Plateau**'schen Hypothese diese Täuschung nach der Umdrehung mit *geöffneten* Augen erklären, so müfste die pseudoskopische Bewegung die *entgegengesetzte* von der durch unsere Umdrehung erzeugten scheinbaren Bewegung seyn; dem widerspricht aber die Erfahrung (Vergl. §. 8).

2) Man vergleiche hierbei die von **Oppel** in seiner Abhandlung (diese Annal. Bd. XCIX, S. 543) erwähnte Vermuthung **Neeff**'s über die Existenz »complementärer Figuren«.

lichkeit oder Veränderlichkeit eines Abstandes — bei der Ruhe und Bewegung des Abstandes unsers Körpers vom ruhenden oder bewegten Objecte, beim Parallelismus oder Nicht-Parallelismus des Abstandes homologer Punkte — in uns erzeugt werden, nur mit dem Unterschiede, dafs bei der ersten Classe von Vorstellungen dieser Abstand eine Function der Zeit bei der zweiten Classe die Function einer linearen Raumgröfse ist. Es wird daher auch die Erklärung der betreffenden Pseudoskopie eine im Wesentlichen mit der obigen übereinstimmende seyn, so dafs die ganze Deduction mit Berücksichtigung der erwähnten Analogie bedeutend abgekürzt werden kann.

23. Betrachten wir zwei Hauptstreifen unserer Zeichnung mit ihren schrägen Querstreifen, so werden wir durch Gegenwart der letzteren zur Anstellung einer grofsen Anzahl von Elementarvergleichungen veranlafst, welche stets zu dem Schlufs und dadurch zu der Vorstellung der Convergenz nach einer bestimmten Richtung führen. Wir erwarten daher dasselbe Resultat (§. 13) auch dann, wenn wir vermöge unserer Reflexionsthätigkeit die gegenseitige Lage der Hauptstreifen durch solche Elementarvergleichungen ermitteln wollen. Es erfordert aber nach §. 12 die Vorstellung des Parallelismus eine gröfsere Zeit zu ihrer Entwickelung als die des Nichtparallelismus, so dafs wir die verglichenen Hauptstreifen nicht unmittelbar als parallel sehen können. Dafs nun an Stelle der erwarteten Convergenz eine Divergenz eintreten mufs, folgt sofort aus §. 15, wenn man die entsprechenden Vorstellungen mit den in Rede stehenden vertauscht, so dafs wir uns hier jedes ausführlichen Beweises enthalten können. Ein Unterschied liegt nur darin, dafs im vorliegenden Fall die schrägen Querstreifen durch ihre stete Gegenwart unsere Aufmerksamkeit immer wieder von Neuem fesseln, so dafs sich der oben angedeutete Procefs in schneller Aufeinanderfolge immer wiederholen mufs, wodurch die pseudoskopische Ablenkung eine permanente wird.

Aus der oben erklärten Analogie beider Arten von

Pseudoskopie folgt ferner, dafs sich die zuletzt besprochene in aller Strenge auf die erste zurückführen läfst und diese auch die ursprünglichere ist, was sich einfach aus folgender Betrachtung ergiebt.

Wir haben gesehen, dafs sich die Vorstellungen von Ruhe und Bewegung durch den constanten oder variablen Abstand zweier Punkte in uns entwickeln. In diesem Falle fällt die Ursache der Constanz oder Veränderlichkeit jenes Abstandes mit der Ursache der Ruhe oder Bewegung des beobachteten Objectes zusammen.

Bei den Vorstellungen des Parallelismus und Nichtparallelismus wird jedoch die erwähnte Constanz oder Veränderlichkeit erst indirect durch eine andere Bewegung erzeugt, nämlich durch das successive Fortrücken der fingirten Linie, welche durch ihre Länge den Abstand je zweier Punkte der verglichenen Linien mifst.

24. Wir müssen indessen hier noch auf einen bemerkenswerthen Umstand aufmerksam machen, welcher unter Voraussetzung unserer Hypothese zu einer interessanten Folgerung über die Gleichzeitigkeit von Vorstellungen im Bewufstseyn führt.

Es ist schon oben §. 21 bemerkt worden, dafs es nach der bisherigen Entwickelung naturgemäfser wäre, an Stelle der Gleichzeitigkeit von Vorstellungen eine sehr schnelle Aufeinanderfolge derselben anzunehmen. Diese Annahme wird aber bei der zuletzt erwähnten Pseudoskopie durchaus nothwendig, denn offenbar gelten alle unsere Schlüsse nur unter der Voraussetzung, dafs sich die besagten Vorstellungen nicht gleichzeitig, sondern nacheinander entwickeln. Im vorliegenden Falle befindet sich die ganze pseudoskopische Zeichnung mit ihren Längs- und schrägen Querstreifen *gleichzeitig* auf der Netzhaut des Auges und wir müssen dessenungeachtet eine periodisch, schnell abwechselnde Bildung der besprochenen Vorstellungen annehmen, ohne hiervon die Ursache in dem sinnlich wahrgenommenen Objecte suchen zu können.

25. Es bleibt uns jetzt noch zu erklären übrig, wes-

halb das Minimum der pseudoskopischen Ablenkung in den oben bezeichneten (§. 3) beiden Lagen stattfindet. Ich glaube, dafs dieser Umstand in Folgendem seine Begründung findet.

Ebenso, wie wir gewohnt sind, alle Bewegung und Ruhe auf unseren eigenen Standpunkt zu beziehen, so findet etwas ganz Aehnliches in Bezug auf die Lagenverhältnisse von Linien statt. Durch die symmetrische Anordnung der Augen zu beiden Seiten einer durch die Längsaxe des Körpers bezeichneten Richtung, sind vorzugsweise zwei Lagen, die horizontale und verticale in uns deutlich indicirt, und es wird daher unsere Reflexionsthätigkeit die Lage von anderen Linien vornehmlich auf diese beiden Richtungen beziehen. Betrachten wir daher zwei Linien, welche parallel mit der normalen Richtung der Längsaxe unserer Körpers, d. h. vertical sind, so wird hierdurch die Vorstellung vom Parallelismus derselben untereinander wesentlich gefördert, so dafs es gar nicht einmal nothwendig ist, beide Linien zugleich im Gesichtsfelde unseres Auges zu haben. Wir schliefsen dann indirect von dem Parallelismus jeder einzelnen Linie mit unserem Körper (oder eigentlich mit der zur Verbindungslinie der beiden Augen Normalen) auf ihren Parallelismus untereinander, während bei jeder anderen Lage der beiden Linien diese Beziehung offenbar eine bei weitem schwierigere ist. Dasselbe gilt auch von der horizontalen Lage, die mit der *normalen* Richtung der Verbindungslinie der beiden Augen zusammenfällt.

Die Vorstellung vom Parallelismus der Hauptstreifen, welche in jeder anderen Lage nur durch successive Vergleichung ihres Abstandes erlangt werden kann, wird in den bezeichneten Lagen auch noch durch Vergleichungen mit der Lage unseres Kopfes verstärkt, so dafs der Fehlschlufs, zu dem wir uns durch die Gegenwart der schrägen Querstreifen verleiten liefsen, wieder etwas corrigirt wird und dadurch die Hauptstreifen gleichsam an ihrer pseudoskopischen Beweglichkeit verlieren.

Hieraus wird es begreiflich, weshalb in den bezeichneten beiden Lagen die pseudoskopische Ablenkung ihr Minimum erreichen mufs.

Schönweide im Juni 1860.

XII. *Geifslers nachleuchtende Röhren; von P. Riefs.*

(Auf Wunsch des Herausgebers.)

Ein ausgezeichnetes Exemplar dieser merkwürdigen, weit verbreiteten Röhren besteht aus 7 in gerade Linie gestellten Glaskugeln ($1\frac{3}{4}$ Zoll Durchmesser), die durch bogenförmige Glasröhren zu einer Schlangenlinie verbunden sind, und mifst 19 Zoll zwischen den beiden in den Endkugeln befindlichen Eisen-Elektroden. In einer der mittleren Kugeln ist ein Tropfen einer wasserhellen Flüssigkeit bemerkbar, der bei Neigung der Röhre seine Stelle ändert. Gerade ausgestreckt würde die Röhre etwa 3 Fufs lang seyn; dennoch geht ein elektrischer Strom leicht hindurch, und das Nachleuchten kann deutlich durch die Funken eines kleinen Elektrophors (von einer Zündmaschine) bewirkt werden. Am schönsten erhält man die Erscheinung durch den Strom eines magnet-elektrischen Inductionsapparats. Schon ein einzelner Oeffnungsstrom hat das Nachleuchten zur Folge, dessen Stärke und Dauer, während etwa 20 Sekunden mit der Anzahl der erregenden Ströme zunimmt. Bei dem Durchgange der Ströme ist die negative Elektrode an ihrer breiten blauen Hülle erkennbar, das Licht in den gekrümmten Verbindungsröhren roth mit breiten verwaschenen Schichten. Ganz eigenthümlich ist das Licht der Kugeln. Diese scheinen von einem grünlich gelben leuchtenden Nebel gleichmäfsig erfüllt, und machen den Eindruck von Innen erleuchteter Kugeln aus durchscheinendem

Material. Selbst bei mäfsig hellem Zimmer ist noch eine grünliche Färbung der Kugeln zu erkennen.

Nach dem Aufhören des elektrischen Stromes leuchten alle Theile der Röhre mit gelbem grünlich abklingendem Lichte, das in den Kugeln sehr intensiv ist. Durch Insolation oder Bestrahlen mit elektrischem Lichte wird die Röhre nicht leuchtend. Bei später Abenddämmerung wurde das Nachleuchten 15 Sekunden lang beobachtet, ohne dafs die Augen vorher während der Dauer des Stromes geschlossen waren. Hiernach ist die beschriebene Röhre viel vollkommener als die nachleuchtenden Geifsler'schen Röhren, welche Hr. E. Becquerel untersucht hat und deren, nur nach vorherigem Schliefsen der Augen bemerkliches, Nachleuchten er der Phosphorescenz von verdünntem Sauerstoff zuschreibt (*Annal. de phys. et chim.* 57. 110). Die beiden Endkugeln der Röhre erlöschen stets früher als die andern Kugeln; in den meisten Fällen erlosch die negative Endkugel füher als die positive. Ich habe den Versuch sehr oft gezeigt, ohne bisjetzt eine Abnahme der Erscheinung zu bemerken. Freilich habe ich möglichst schwache Inductionsströme gebraucht, weil mir die Erfahrung mitgetheilt war, dafs eine Röhre schon nach wenigen Versuchen die Eigenschaft des Nachleuchtens verloren hatte. Deshalb kam es häufig vor, dafs der Strom zu schwach war, um sogleich durch die Röhre zu gehen: dann wurde der Durchgang unfehlbar dadurch bewirkt, dafs eine der beiden Endkugeln mit der Hand umfafst, oder leichter dadurch, dafs ein darauf geklebtes Stanniolblatt mit dem Finger berührt wurde. Der Erfolg dieses Verfahrens, das natürlich bei allen elektrischen Röhren anwendbar ist, wird erklärt durch eine von mir beschriebene Pausenerscheinung am Inductions-Apparate (d. Annalen Bd. 99, S. 636). Nach einer mündlichen Mittheilung des Hrn. Heinrich Geifsler aus Bonn, der daraus kein Geheimnifs machte, ist zur Füllung der beschriebenen Röhre wasserfreie Schwefelsäure verwendet worden.

XIII. *Ueber die Zusammensetzung des Stilbits; von C. Rammelsberg.*

Die bis jetzt bekannten Analysen vom Stilbit (Heulandit) sind nicht zahlreich und stimmen nicht ganz mit einander überein, so dafs die Zusammensetzung des Minerals einige Zweifel übrig liefs. Es sind folgende:

1) Färöer. Thomson.
2) Island (?). Walmstedt.
3) Island. Rammelsberg (Eine Analyse von mir, vor mehr als zwanzig Jahren ausgeführt).
4) Island. Damour.
5) Island, Berufjord. Sartorius v. Waltershausen.
6) Ostindien, Nerbuddathal. Haughton.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kieselsäure	59,14	60,07	58,2	59,85	58,90	56,59
Thonerde	17,92	17,08	17,6	16,15	16,81	15,35
Kalk	7,65	7,13	7,2	7,55	7,38	5,88
Magnesia	—	—	—	—	0,29	0,82
Kali	—	—	—	0,67	1,63	0,89
Natron	—	—	—	1,16	0,57	1,45
Wasser	15,40	15,10	16,0	14,33	14,32	17,48
Eisenoxyd	—	0,20	—	—	0,12	—
	100,11	99,58	99,0	99,71	100,02	98,46

No. 6 weicht so sehr von den übrigen Analysen ab, dafs man sie aufser Acht lassen mufs. In den übrigen ist das Sauerstoffverhältnifs:

	$\dot{R}, \dddot{Al} : \ddot{Si}$	$\dot{R} : \dddot{Al}$	$\dddot{Al} : \ddot{Si}$	$\dot{H} : \ddot{Si}$
1.	1 : 2,9	1 : 3,8	1 : 3,67	1 : 2,24
2.	3,1	3,9	3,9	2,32
3.	2,94	4,0	3,67	2,12
4.	3,08	2,95	4,1	2,44
5.	2,9	3,0	3,9	2,40.

Darin stimmen mithin *alle* Analysen überein, dafs der Sauerstoff der Basen und der Säure = 1:3, der Stilbit im Ganzen ein Trisilikat ist. Aber während die drei ältern $\dot{R}:\dddot{Al} = 1:4$, d. h. 3 At. $\dot{R}$ gegen 4 At. Thonerde haben, zeigen die beiden neuern das Verhältnifs 1:3 oder je 1 At. dieser Basen. Auch in Bezug auf das Wasser differiren die Angaben, denn wenn man den Sauerstoff der Säure = 12 setzt, ist das des Wassers in No. 1 = 5,4, in No. 2 = 5,2, in No. 3 = 5,7 und in No. 4 und 5 = 5,0.

Allerdings ist es sehr wahrscheinlich, dafs die beiden letztern Analysen ein richtigeres Bild von der Zusammensetzung des Stilbits geben, schon aus dem Grunde, weil die älteren die wenn auch kleine doch wesentliche Menge der Alkalien gar nicht anführen, und dafs also der Sauerstoff $\dot{R}:\dddot{Al}:\dddot{Si}:\dot{H} = 1:3:12:5$ sey. Um aber selbst davon mich zu überzeugen, habe ich einen gut krystallisirten Stilbit von Teigerholm auf Island untersucht, und nur ausgesuchte Krystalle benutzt.

Das lufttrockne Pulver verlor über Schwefelsäure in zwei Tagen 1,91 Proc., beim Glühen noch 13,57, zusammen 15,48 Proc. Ferner gaben 100 Theile des lufttrocknen Pulvers:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	59,63		30,95
Thonerde	15,14		7,07
Kalk	6,24	1,78	
Kali	2,35	0,40	2,30
Natron	0,46	0,12	
Wasser	15,48		13,76
	99,30.		

Hier ist der Sauerstoff der Basen und der Säure = 1:3,3; der von $\dot{R}:\dddot{Al} = 1:3,07$; der von $\dot{R}:\dot{H} = 1:6$. Abgesehen von einem kleinen Ueberschufs an Säure ist also $\dot{R}:\dddot{Al}:\dddot{Si}:\dot{H} = 1:3:12:6$.

Betrachtet man aber das über Schwefelsäure entwichene Wasser als hygroskopisches, so giebt die Analyse:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	60,97		31,64
Thonerde	15,49		7,23
Kalk	6,38	1,82	
Kali	2,40	0,41	2,35
Natron	0,47	0,12	
Wasser	13,57		12,06
	99,28.		

Hier ist der Sauerstoff des Wassers nur das *Fünffache* von dem der starken Basen. Da nun aber die Zeolithe leicht einen Theil ihres Wassers verlieren, die Menge von fast 2 Proc. auch für hygroskopische Feuchtigkeit zu grofs wäre, so glaube ich, dafs der Stilbit 6 At. Wasser gegen 1 At. Kalk und Alkali enthält, also

$$\left(\left.\begin{matrix}\dot{Ca}\\ K\\ \dot{Na}\end{matrix}\right\}^2 \dddot{Si}^3 + \ddot{Al}^2 \dddot{Si}^9\right) + 12aq$$

ist.

Nimmt man aber diesen Wassergehalt an, so haben Stilbit und Desmin gleiche Zusammensetzung, und können als heteromorphe Körper betrachtet werden.

XIV. *Notizen.*

1. *Grofser Inductionsapparat.* — Unser geschickte Landsmann, der Mechanikus Ruhmkorff in Paris, hat kürzlich für den Prof. Jamin einen Inductionsapparat verfertigt, welcher, durch sechs Bunsen'sche Elemente angeregt, Funken von 42 Centimet. (15,5 par. Zoll) Länge giebt. Hr. Moigno, aus dessen *Cosmos, Vol. XVI, p.* 453 diese Notiz entlehnt ist, sagt, der Anblick dieser Funken oder Blitzschläge mache auch den Unerschrockensten zittern. — Es

fragt sich nur, wie lange der Apparat, dessen Construction wohl eine nähere Beschreibung verdiente, diese ungeheure Wirksamkeit behalten werde (*P*).

2. *Magnetisirungs - Erscheinung.* — Von demselben Künstler findet sich in den *Compt. rend. T. L, p.* 166, folgende kurze Notiz, die wir, zur Vermeidung von Mifsverständnissen, unübersetzt wiedergeben: *Si l'on serre, avec une bride en fer doux, l'un des pôles d'un aimant artificiel, on constate que ce fer doux prend de la dureté, il devient plus difficile à limer. Si l'on enlève la bride, elle perde sa dureté et reprend les propriétés du fer doux.*

3. *Elektrisches Leuchtthurm - Licht.* — In dem *Phil. Mag. Vol. XIX, p.* 320 giebt Hr. Faraday Nachricht von der Anwendung, die man auf dem Leuchtthurm zu South-Foreland, am Kanal, von dem elektrischen Licht statt des gewöhnlicher Oellampen gemacht hat. Das Licht wird zwischen Kohlenspitzen von zwei magneto-elektrischen Maschinen geliefert, deren jede durch eine Dampfmaschine von zwei Pferdekräften in Bewegung gesetzt wird. Diese Beleuchtungsweise war im April 1860 schon sechs Monate in Thätigkeit und übertraf in ihrer Wirkung alle Erwartung. Nur der Kostenpunkt erheischte noch eine nähere Erwägung.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstrafse 18.

1860. ANNALEN №. 8.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CX.

I. *Chemisch analytische Beiträge;*
von Heinr. Rose.

Ueber die quantitative Bestimmung des Quecksilbers und über die Trennung desselben von anderen Metallen.

Abscheidung des Quecksilbers als Chlorür vermittelst phosphorichter Säure.

Eine sehr häufig angewendete Methode, das Quecksilber in seinen Verbindungen und in Lösungen quantitativ zu bestimmen, ist die, dasselbe vermittelst Zinnchlorürs zu metallischem Quecksilber zu reduciren, und dieses dem Gewichte nach zu bestimmen. Jeder aber, der sich dieser Methode bedient hat, wird sich überzeugt haben, dafs sie mit sehr vielen Schwierigkeiten verknüpft ist, die besonders darin bestehen, dafs man das reducirte Metall bisweilen sehr schwer zu gröfseren Metallkugeln vereinigen kann, und dafs man es oft als schwarzes Pulver erhält, das Verunreinigungen einschliefsen kann. Es ist diefs besonders der Fall, wenn man sich eines Zinnchlorürs bedient, das durch die Länge der Zeit mehr oder weniger oxydirt worden ist. Jedenfalls erhält man nur genaue Resultate, wenn man grofse Vorsicht und möglichste Reinlichkeit anwendet, und nur in Gefäfsen arbeitet, die vollkommen von jeder unsichtbaren Fetthaut befreit worden sind.

Nach langer Erfahrung habe ich mich überzeugt, dafs die beste Methode, das Quecksilber in seinen Lösungen quantitativ zu bestimmen, die ist, es vermittelst Chlorwasserstoffsäure und phosphorichter Säure in Quecksilberchlorür zu verwandeln, das mit gröfserer Genauigkeit bestimmt

und gewogen werden kann, als das metallische Quecksilber.

Die phosphorichte Säure ist wohl schon früher bisweilen zur Bestimmung des Quecksilbers angewandt worden, doch nicht so allgemein, als sie es verdient. Man hat andererseits häufiger sich bemüht, die Menge der phosphorichten Säure in einer Lösung durch Quecksilberchlorid zu bestimmen, und ich selbst habe schon vor sehr langer Zeit die Zusammensetzung der unterphosphorichten Säure auf diese Weise zu erforschen gesucht [1]).

Die Lösungen der Quecksilberverbindungen werden, wenn Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist, durch die phosphorichte Säure bei gewöhnlicher Temperatur nur zu Quecksilberchlorür reducirt. Man kann die Temperatur selbst bis zu $+60°$ steigern, ohne daſs bei einem Ueberschuſs von phosphorichter Säure das Quecksilberchlorür zu Metall reducirt wird. Erst wenn diese Temperatur überschritten, und bis zum Kochen gesteigert worden ist, findet und dann besonders nur bei Gegenwart von freier Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, die Reduction bis zu Metall statt.

Es ist aber vorzuziehen, das Quecksilber durch die phosphorichte Säure nur bis zu Quecksilberchlorür zu reduciren. Dasselbe kann leicht ausgewaschen werden, und trocknet man es nach dem Auswaschen auf einem gewogenen Filtrum bei 100°, so kann man sehr genau seine Menge und die des Quecksilbers in der Verbindung bestimmen.

Als Reductionsmittel wendet man nicht reine phosphorichte Säure, sondern die Säure an, welche man durchs Zerfliefsen des Phosphors in feuchter Luft sehr leicht und in grofser Menge erhalten kann. Dieselbe enthält bekanntlich mehr oder weniger Phosphorsäure, deren Gegenwart indessen von keinem Nachtheile ist.

Will man aus einer Lösung des Quecksilbers dasselbe durch phosphorichte Säure als Chlorür niederschlagen, so

1) Pogg. Ann. Bd. 9, S 561.

fügt man zuerst zu der Lösung Chlorwasserstoffsäure hinzu, wenn nicht schon diese Säure oder ein Chlormetall darin enthalten ist (bei Gegenwart von Oxydul entsteht dadurch schon ein Niederschlag von Chlorür), und dann fügt man die Lösung der phosphorichten Säure hinzu. Es entsteht, namentlich in sehr verdünnten Lösungen, oft in den ersten Augenblicken keine Fällung, wohl aber nach einiger Zeit. Durchs Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist nach 12 Stunden alles Quecksilber als Chlorür vollständig ausgeschieden. Durch eine gelinde Erhöhung der Temperatur beschleunigt man zwar sehr die Ausscheidung des Chlorürs; sie ist aber nicht nothwendig, und man kann selbst ein gelindes Erhitzen unterlassen, wenn man auch nicht zu befürchten braucht, daſs das Chlorür sich zu Metall reducire. Der weiſse Niederschlag des Chlorürs setzt sich sehr gut ab; nur wenn die Lösung keine oder vielmehr nur sehr wenig freie Säure enthält, geschieht das Absetzen sehr langsam, und dann kann, selbst wenn man erst nach 12 Stunden filtrirt, der Niederschlag eine geringe Neigung haben, etwas trübe durchs Filtrum zu laufen, was man indessen vollständig verhindert, wenn man etwas Säure, namentlich etwas Chlorwasserstoffsäure hinzufügt.

Die Bestimmung des Quecksilbers auf diese Weise ist auch in sofern wichtig, als das Quecksilber aus der Lösung sich vollständig als Chlorür durch phosphorichte Säure niederschlagen läſst, wenn auch viel Salpetersäure darin enthalten ist; die Lösung muſs dann nur nicht zu concentrirt, sondern verdünnt seyn. Bekanntlich wird bei Gegenwart von Salpetersäure die Bestimmung des Quecksilbers durch Zinnchlorür sehr unsicher.

Wenn man das gefällte Chlorür 12 Stunden hindurch bei gewöhnlicher Temperatur hat stehen lassen, so ist es so vollständig ausgeschieden, daſs in der filtrirten Flüssigkeit keine Spur davon zu entdecken ist. Das Auswaschen kann mit heiſsem Wasser geschehen. Den Niederschlag darf man bei keiner höheren Temperatur als bei 100° trocknen. Er ist immer vollständig weiſs, auch wenn man

die Fällung bei einer gelinden Temperatur-Erhöhung bewirkt hat.

Die Ausscheidung des Quecksilberchlorürs durch phosphorichte Säure erfolgt eben so gut bei Gegenwart von großen Mengen von alkalischen Chlormetallen, als wenn diese fehlen. Es ist dieſs von Wichtigkeit. Bei Gegenwart von freier Chlorwasserstoffsäure erfolgt die völlige Ausscheidung des Chlorürs früher als in neutralen Lösungen.

Um zu sehen, welchen Einfluſs freie Säuren auf die Fällung des Quecksilbers als Chlorür durch phosphorichte Säure ausüben, wurde zu einer Quecksilberchloridlösung phosphorichte Säure, aber ohne Zusatz einer andern Säure hinzugefügt, ferner wurde eine Quecksilberchloridlösung mit phosphorichter Säure und mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, und endlich wurde Quecksilberchloridlösung mit phosphorichter Säure, mit Chlorwasserstoffsäure und mit Salpetersäure gemengt. Alle Lösungen wurden bis etwa zu 60° erwärmt. Es entstand der weiſse Niederschlag des Chlorürs in allen drei Lösungen so ziemlich zu derselben Zeit, aber in den beiden mit Säure gemischten Lösungen setzte sich derselbe schnell klar ab, die Lösung indessen, zu welcher keine Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure hinzugefügt worden war, blieb lange milchicht, wurde erst nach 18 Stunden klar, und beim Filtriren lief die Flüssigkeit zuerst milchicht, und erst nach wiederholten Zurückgieſsen klar durchs Filtrum; alle drei Niederschläge lieſsen sich übrigens sehr leicht auswaschen; das Auswaschen geschah mit heiſsem Wasser.

Von 1,736 Grm. Quecksilberchlorid erhielt Hr. Oesten durch phosphorichte Säure ohne Zusatz einer andern Säure 1,499 Grm. Quecksilberchlorür; es hätten 1,509 Grm. erhalten werden müssen.

Von 1,012 Grm. Quecksilberchlorür erhielt er durch phosphorichte Säure mit einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure 0,881 Grm. Quecksilberchlorür statt 0,879 Grm., welche jener Menge von Chlorid entsprechen.

1,267 Grm. Quecksilberchlorid gaben ihm durch phos-

phorichte Säure mit einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure 1,100 Grm. Quecksilberchlorür. Für jene Menge von Chlorid sind 1,101 Grm. Chlorür das Aequivalent.

Man sieht also, dafs durch einen Zusatz von Säuren gerade die besten Resultate erhalten werden. Dafs ohne Zusatz derselben ein minder richtiges Resultat sich ergab, rührt davon her, dafs das Chlorür im Anfange milchicht durchs Filtrum ging, wodurch wohl der geringe Verlust entstand.

Aehnliche Versuche wurden angestellt mit Lösungen von Quecksilberchlorid, zu welchen nur Chlornatrium, dann zu welchen Chlornatrium und Chlorwasserstoffsäure, und endlich zu welchen Chlorammonium hinzugefügt wurde. In allen Fällen wurde das Quecksilber so völlig gefällt, dafs in den vom Chlorür abfiltrirten Flüssigkeiten nicht die mindeste gelbe Färbung durch Schwefelwasserstoffwasser wahrgenommen werden konnte.

Will man durch die phosphorichte Säure das Quecksilber nicht als Chlorür, sondern als Metall abscheiden, so mufs man nach dem Zusetzen derselben das Ganze bis zum Kochen erhitzen. Das zuerst entstandene Chlorür wird dann erst grau, aber es verwandelt sich nicht eher in Kügelchen von Metall als bis man etwas verdünnte Schwefelsäure oder besser Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt hat. Ohne den Zusatz von freier Säure findet die Reduction nur sehr schwierig statt. Man sucht darauf die kleinen Kügelchen des Metalls zu gröfseren zu vereinen, und verfährt dabei ganz so, wie bei der Reduction einer Quecksilberverbindung durch Zinnchlorür.

Es ist indessen bei weitem vorzuziehen, durch die phosphorichte Säure das Quecksilber als Chlorür zu fällen. Denn es ist sehr schwer durch phosphorichte Säure das Quecksilber so vollkommen zu Metall zu reduciren, dafs die ausgeschiedenen Kügelchen desselben ganz frei von Chlorür sind. Haben sie sich nicht zu grofsen Kugeln vereinigt, und hat sich mehr ein metallisches Pulver ausgeschieden,

so hinterläfst dasselbe gewöhnlich bei der Auflösung in verdünnter Salpetersäure gröfsere oder geringere Mengen von Quecksilberchlorür. Es gelang nie, ganz richtige Resultate durch die Reduction des Quecksilbers zu Metall vermittelst der phosphorichten Säure zu erhalten; man erhält nur dann genaue Resultate, wenn man die Reduction bis zu Chlorür bewirkt, und hat nicht so viele Vorsichtsmafsregeln zu beobachten, wie bei der Reduction zu Metall, bei welcher überhaupt ein kleiner Verlust schwer zu vermeiden ist, und welche immer eine gewisse Uebung erfordert. Das Chlorür läfst sich ferner vollkommen bei 100° ohne den mindesten Verlust trocknen, das metallische Quecksilber darf weder bei dieser, noch auch bei einer minder erhöhten, sondern nur bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure oder über Chlorcalcium getrocknet werden.

Die Bestimmung des Quecksilbers aus seinen Lösungen durch phosphorichte Säure hat noch den grofsen Vortheil, dafs man durch dieselbe das Quecksilber von sehr vielen Metallen trennen kann, die sich dann in der vom Chlorür oder vom Metall getrennten Flüssigkeit bestimmen lassen. Hat man das Quecksilber durch Zinnchlorür ausgeschieden, so ist die Bestimmung der andern Metalle oft mit so vielen Schwierigkeiten verknüpft, dafs man sie lieber ganz unterläfst.

Die Trennung des Quecksilbers vom *Kupfer* gelingt durch phosphorichte Säure sehr gut, und diese Methode der Trennung hat noch den grofsen Vortheil, dafs es von gar keinem Einflufs ist, ob das Quecksilber als Oxyd oder als Oxydul, oder als ein Gemenge beider Oxydationsstufen vorhanden ist. Ist es als Oxydul vorhanden, so wird die Trennung zwar schon vollständig durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure allein bewirkt; es ist indessen schwer und wohl unmöglich, das Quecksilber so in einer Lösung zu erhalten, dafs sich nicht gröfsere oder geringere Spuren davon in Oxyd verwandeln. Sicherer verfährt man daher *immer*, wenn man nach der Fällung des Quecksilberchlorürs vermittelst Chlorwasserstoffsäure noch phosphorichte Säure

hinzufügt, um die etwa vorhandenen Spuren von Quecksilberoxyd in Chlorür zu verwandeln.

Von 1,635 Grm. Quecksilberchlorid, dessen Lösung mit schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt wurde, erhielt Hr. Oesten nach Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure und phosphorichter Säure 1,419 Grm. Quecksilberchlorür, welche 1,632 Grm. Quecksilberchlorid entsprechen.

Wenn die Fällung des Quecksilberchlorids bei gewöhnlicher Temperatur, oder auch bei etwas erhöhter Temperatur vermittelst der phosphorichten Säure stattfindet, so hat man keine Einmengung von Kupferchlorür, oder (bei Anwendung von schwefelsaurem Kupferoxyd) von schweflichtsaurem Kupferoxydul-Kupferoxyd zu befürchten. Beides aber kann sich bilden, wenn man durchs Kochen das Quecksilber zu metallischem Quecksilber reduciren will.

Auch selbst vom *Wismuthoxyd* können die Oxyde des Quecksilbers vermittelst der phosphorichten Säure getrennt werden, wenn man Chlorwasserstoffsäure in hinreichender Menge hinzufügt, dafs nicht basisches Chlorwismuth zugleich fallen kann. Das Quecksilberchlorür mufs zuerst mit Wasser ausgewaschen werden, das mit Chlorwasserstoffsäure versetzt worden ist und darauf mit reinem Wasser. In der abfiltrirten Flüssigkeit kann das Wismuth als basisches Chlorid gefällt werden, wenn man durch ein Alkali die Lösung der Sättigung nahe bringt, und dann viel Wasser hinzufügt. Aus dem Gewichte des gefällten basischen Chlorwismuths läfst sich indessen die Menge des Wismuths nicht berechnen; es enthält Phosphorsäure und phosphorichte Säure, und weniger Wismuthoxyd, als das reine basische Chlorid. Man mufs es daher mit Cyankalium schmelzen, um das Wismuth darin in metallisches Wismuth zu verwandeln. Man kann auch die vom Quecksilberchlorür abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas behandeln, und aus dem Schwefelwismuth durchs Schmelzen mit Cyankalium das metallische Wismuth darstellen.

Als Hr. Oesten 1,520 Grm. Quecksilberchlorid mit salpetersaurem *Wismuthoxyd* gemeinschaftlich in Chlorwasser-

stoffsäure löste, erhielt er durch phosphorichte Säure 1,303 Grm. Quecksilberchlorür, welche 1,509 Grm. Quecksilberchlorid entsprechen. Der Unterschied zwischen dem gefundenen und dem berechneten Resultate ist in diesem Falle etwas bedeutend.

Auf dieselbe Weise wie vom Kupferoxyd können die Oxyde des Quecksilbers vermittelst der phosphorichten Säure bei einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure auch vom *Cadmiumoxyd*, sowie auch von solchen Oxyden getrennt werden, welche aus ihren neutralen oder mit Säure versetzten Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden können. Bisher ist die Scheidung derselben vom Quecksilberoxyd durch Schwefelwasserstoffgas bewirkt worden, und die Fällung des Quecksilberoxyds als Schwefelquecksilber kann, vorausgesetzt, dafs in der Lösung nur Oxyd und nicht zugleich auch etwas Oxydul enthalten ist, ein genaues Resultat geben, da das Schwefelquecksilber zu den wenigen auf nassem Wege erzeugten Schwefelmetallen gehört, welche durch die Luft beim Trocknen nicht verändert werden, und das daher seinem Gewichte nach richtig bestimmt werden kann. Die Fällung des Quecksilbers vermittelst der phosphorichten Säure mit einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure hat indessen in vielen Fällen ihre grofsen Vorzüge, namentlich wenn die Bestimmung der mit den Quecksilberoxyden verbundenen Metalloxyde nicht durch die Gegenwart von phosphorichter Säure und von Phosphorsäure erschwert wird. Diese Fällung der Quecksilberoxyde ist besonders bei der Trennung derselben vom *Zinkoxyde* anzurathen, da aus Lösungen, wenn sie nicht viel von einer starken unorganischen Säure enthalten, durch Schwefelwasserstoffgas leicht auch etwas Schwefelzink gefällt werden kann. Hat man das Quecksilber als Chlorür gefällt, so ist es am zweckmäfsigsten, in der abfiltrirten Flüssigkeit die andern Oxyde wegen der Anwesenheit der Phosphorsäure und der phosphorichten Säure vermittelst des Schwefelammoniums als Schwefelmetalle abzuscheiden.

Auch von den Oxyden des Antimons kann das Queck-

silberoxyd aus der chlorwasserstoffsauren Lösung der Oxyde durch phosphorichte Säure getrennt und als Quecksilberchlorür abgeschieden werden, und die Gegenwart von Weinsteinsäure, die zugegen seyn mufs, um das Antimonoxyd aufgelöst zu erhalten, ist ohne Nachtheil für diese Abscheidung. Ebenso wird bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure die *arsenichte* Säure und die *Arseniksäure* durch phosphorichte Säure von den Oxyden des Quecksilbers geschieden.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Bleioxyd.

Das *Bleioxyd* indessen kann von den Quecksilberoxyden nicht vollständig durch phosphorichte Säure bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure getrennt werden. Es ist nicht zu vermeiden, dafs mit dem Quecksilberchlorür auch eine geringe Menge von Chlorblei fällt. Wird das gut ausgewaschene Quecksilberchlorür nach dem Trocknen und Wägen durchs Erhitzen verflüchtigt, so bleibt eine geringe Menge von Chlorblei zurück.

Die zweckmäfsigste Methode der Trennung des Bleioxyds von dem Quecksilberoxyd ist die, dafs man zu der Auflösung beider Oxyde Schwefelsäure hinzufügt und darauf so viel Alkohol, dafs er ungefähr ein Sechstel vom Volum der Flüssigkeit ausmacht. Die Menge der hinzugefügten Schwefelsäure darf nicht zu gering seyn, weil, wenn keine oder nicht hinreichend Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist, sonst durch Zusatz von Wasser bisweilen gelbes basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd entstehen kann. Das schwefelsaure Bleioxyd wird mit wasserhaltigem Alkohol ausgewaschen, zu welchem etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt worden ist.

Hr. Oesten vermischte die Lösung von 1,230 Grm. salpetersaurem Bleioxyd mit Quecksilberchloridlösung und der hinreichenden Menge von Alkohol. Er erhielt 1,127 Grm. schwefelsaures Bleioxyd; das Aequivalent für die angewandte Menge von salpetersaurem Bleioxyd ist 1,126 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Diese Methode der Trennung giebt genauere Resultate, als die, die Oxyde des Quecksilbers und des Bleies in Chloride zu verwandeln, und diese durch Alkohol zu trennen.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Silberoxyd.

Wenn man *Silberoxyd* vom Quecksilberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure trennen will, so mufs die Lösung nicht concentrirt, sondern verdünnt seyn. Auch mufs man einen zu grofsen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure vermeiden. Nachdem das Chlorsilber sich abgeschieden hat, giefst man die überstehende Flüssigkeit von demselben ab, und erhitzt das Chlorsilber mit etwas Salpetersäure, fügt dann Wasser hinzu und einen oder einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure. Dann wird filtrirt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Quecksilber durch phosphorichte Säure als Chlorür.

Als Hr. Oesten 2,385 Grm. salpetersaures Silberoxyd mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischte und darauf durch Chlorwasserstoffsäure das Chlorsilber ausschied, das dann ferner noch auf die beschriebene Weise behandelt wurde, erhielt er 2,009 Grm. Chlorsilber statt 2,012 Grm., des Aequivalents für das angewandte salpetersaure Silberoxyds.

Wenn neben dem salpetersaurem Quecksilberoxyd auch etwas salpetersaures Quecksilberoxydul neben Silberoxyd in der Lösung enthalten ist, so fällt nach Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure neben dem Chlorsilber auch Quecksilberchlorür. Ist diese Lösung verdünnt, so ist es schwer, vor dem Zusetzen der Chlorwasserstoffsäure das Quecksilberoxydul durch Zusetzen von Salpetersäure und Erhitzen vollständig in Quecksilberoxyd zu verwandeln. Nachdem aber das Chlorsilber sich abgesetzt hat, und die über demselben stehende Flüssigkeit abgegossen worden ist, ist es leicht, das im Chlorsilber enthaltene Quecksilberchlorür durch Erhitzen mit Salpetersäure in Chlorid und in salpetersaures Oxyd zu verwandeln, und dadurch das Chlorsilber vollständig zu reinigen.

Wenn zu einer salpetersauren Lösung von Silberoxyd und von Quecksilberoxyd nur sehr wenig Chlorwasserstoffsäure oder Chlornatriumlösung hinzugefügt wird, so entsteht, besonders wenn die Menge des Silberoxyds gering und die des Quecksilberoxyds bedeutend ist, kein Niederschlag, oder der entstandene löst sich durch Umrühren oder Umschütteln auf. Nur erst wenn so viel Chlorwasserstoffsäure oder Chlornatriumlösung hinzugefügt worden, dafs das Quecksilberoxyd sich in Chlorid verwandeln kann, wird das Silberoxyd abgeschieden.

Abscheidung des Quecksilbers als Chlorür vermittelst der ameisensauren Alkalien.

v. Bonsdorff hatte vorgeschlagen, das Quecksilber aus seinen Lösungen, um es von anderen Metallen zu trennen, als Chlorür vermittelst ameisensauren Alkalis zu fällen. Enthält die Lösung keine Chlorwasserstoffsäure, so wird diese hinzugefügt: darauf wird sie durch Kalihydrat der Sättigung so nahe gebracht, dafs sie nur ganz unbedeutend sauer bleibt, und sodann ameisensaures Alkali hinzugefügt. Ich habe indessen schon früher bemerkt [1]), dafs die ameisensauren Alkalien ihre reducirende Wirkung auf Quecksilberverbindungen gänzlich verlieren können, nicht nur wenn in der Lösung freie Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist, sondern auch durch die Gegenwart von Chlormetallen, namentlich den alkalischen, welche aber entstehen, wenn die mit Chlorwasserstoffsäure versetzte saure Lösung durch Kalihydrat neutralisirt wird. Diese Methode kann daher zu sehr ungenauen Resultaten führen und ist deshalb zu verwerfen.

Die Verwandtschaft des Quecksilberchlorids zu den alkalischen Chlormetallen und zu Chlorverbindungen, welche starken Basen entsprechen, überhaupt ist so bedeutend, dafs durch die Gegenwart derselben das Quecksilberchlorid oft ganz andere Eigenschaften gegen Reagentien zeigt, als ohne sie. Selbst die stärksten Basen wie die Alkalihydrate

1) *Pogg. Ann. Bd. 106, S. 500.*

können aus einer solchen Lösung Quecksilberoxyd nicht mehr fällen. Wenn man daher eine Auflösung von Quecksilberchlorid mit sehr vieler Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht hat, so wird aus derselben durch einen Ueberschufs von Alkalihydrat kein Quecksilberoxyd gefällt. Oft entsteht dann, wenn die Menge des entstandenen alkalischen Chlormetalls nicht bedeutend genug war, ein Niederschlag von Quecksilberoxyd, aber nur ein geringer, nach längerem Stehen, und oft kann in einer solchen Lösung Kalihydrat noch Quecksilberoxyd fällen, wenn die schwächeren Basen, Natronhydrat und kohlensaures Kali, diefs nicht mehr zu thun im Stande sind.

Es ist indessen bemerkenswerth, dafs nicht nur eine mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Lösung des Quecksilberchlorids diese Erscheinungen zeigt, sondern auch eine Lösung, zu welcher andere Säuren, namentlich Schwefelsäure und Salpetersäure hinzugefügt worden sind. Es ist auffallend, dafs Quecksilberchlorid eine ähnliche Verwandtschaft zum schwefelsauren Kali und salpetersauren Kali zeigt, wie zum Chlorkalium.

In einer solchen Lösung des Quecksilberchlorids, wenn sie sehr viel freies Kalihydrat enthält, kann Schwefelammonium nicht die Gegenwart des Quecksilbers anzeigen; denn das dadurch entstandene Schwefelsalz von Schwefelkalium und Schwefelquecksilber ist in einer Lösung von Kalihydrat löslich. Am leichtesten überzeugt man sich in der Lösung von der Gegenwart des Quecksilberchlorids, wenn man entweder dieselbe durch Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und durch phosphorichte Säure das Quecksilber als Chlorür fällt (das Quecksilber wird dadurch vollkommen ausgeschieden), oder wenn man die alkalische Lösung durch eine Säure übersättigt und dann durch Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber als Schwefelquecksilber fällt.

Die Chloride anderer edler Metalle, wenn sie mit bedeutenden Mengen von alkalischen Chlormetallen verbunden *sind*, verhalten sich in mancher Hinsicht dem Quecksilber*chlorid* ähnlich. Es ist diefs namentlich beim Goldchlorid

der Fall. Ist dasselbe mit grofsen Mengen von Chlorwasserstoffsäure oder von alkalischen Chlormetallen gemengt, so kann eine kleine Menge eines Eisenoxydulsalzes nicht die Reduction einer auch nur sehr geringen Menge von Gold veranlassen. Ein Uebermaafs des Eisenoxydulsalzes hingegen bewirkt die Reduction des Goldes sogleich, und die ganze Menge des Goldes wird gefällt. Dieser Umstand ist in so fern beachtenswerth, weil man vorgeschlagen hat, die Menge des Eisenoxyduls durch eine Goldchloridlösung zu bestimmen, und ich selbst habe dieselbe dazu in Vorschlag gebracht. Die Methode kann auch hinreichend genaue Resultate geben, wenn die Goldchloridlösung keine oder nur sehr wenig freie Chlorwasserstoffsäure, und die Eisenoxydullösung ebenfalls nur wenig freie Säure und keine alkalischen Chlormetalle enthält. Ist diefs aber der Fall, so wird nicht die richtige Menge oder auch gar kein Gold reducirt, indem die Verwandtschaft des Goldchlorids zur Chlorwasserstoffsäure und zu den alkalischen Chlormetallen zu stark ist, als dafs geringe Mengen von Eisenoxydul eine Reduction darin hervorbringen können[1]). Auch durch Oxalsäure kann aus einer Goldchloridlösung das Gold nicht reducirt werden, wenn sie viel Chlorwasserstoffsäure oder alkalische Chlormetalle enthält. In diesen Fällen kann indessen die Verwandtschaft des Goldchlorids zur Chlorwasserstoffsäure und zu den alkalischen Chlormetallen bedeutend geschwächt werden, wenn das Ganze mit vielem Wasser verdünnt wird. Man kann dann durch einen Ueberschufs von Oxalsäure die ganze Menge des Goldes fällen, besonders durchs Erhitzen oder durch langes Stehen. Andere Säuren, namentlich Schwefelsäure und Phosphorsäure, äufsern keine ähnliche Wirkung wie Chlorwasserstoffsäure bei der Reduction des Goldes vermittelst Oxalsäure.

1) Aus ähnlichen Gründen erhielt Dexter bei der Bestimmung des Atomgewichts des Antimons so verschiedene Resultate, als er aus einer Goldchloridlösung (er wandte Goldchloridkalium an) durch Antimon Gold zu reduciren suchte (Pogg. Ann. Bd. 100, S. 570).

Nächst der phosphorichten Säure ist es wohl das Schwefelwasserstoffgas, durch welches die Quecksilberoxyde aus sauer gemachten Auflösungen gefällt werden können. Ich habe schon früher bemerkt [1]), dafs man das Quecksilber, wenn es als Oxyd oder als Chlorid in einer Lösung enthalten ist, sehr gut vermittelst Schwefelwasserstoffgas als Schwefelquecksilber bestimmen kann.

Bestimmung des Quecksilbers in festen Verbindungen durch Destillation.

In festen Verbindungen pflegt man die Menge des Quecksilbers auf die Weise zu bestimmen, dafs man dasselbe von den anderen Bestandtheilen abdestillirt, nachdem man die Verbindung mit einer starken Base gemengt hat. Diese Methode erfordert indessen Vorsicht, und giebt nur bei Behutsamkeit so genaue Resultate, wie die Reduction auf nassem Wege. Geschieht die Destillation in einer kleinen Retorte, so legt man auf den Boden derselben etwas kohlensaure Kalkerde und etwas trocknes Kalkerdehydrat (dieses aber nur in sehr geringer Menge) ehe man die Mengung der Quecksilberverbindung mit reiner Kalkerde hineinbringt.

Auf diese Weise können indessen nur Verbindungen behandelt werden, welche das Quecksilber im oxydirten Zustande enthalten. Ist indessen die zu untersuchende Verbindung sehr flüchtig, enthielt sie z. B. die Chlorverbindungen des Quecksilbers, so ist es auf diese Weise nicht zu vermeiden, dafs ein Theil der flüchtigen Verbindung unzersetzt entweicht, und der zersetzenden Einwirkung der starken Base entgeht. Auch bei den Verbindungen, die Schwefelquecksilber enthalten, ist diefs der Fall, obgleich dasselbe schwerer flüchtig ist. Nur weil in den oxydirten Verbindungen des Quecksilbers die Oxyde dieses Metalls durch die eingemengte starke Base von den mit ihnen verbundenen Säuren geschieden, und dann schon allein durch die erhöhte Temperatur reducirt werden, kann die völlige Austreibung des Quecksilbers auf die oben be-

1) Pogg. Ann Bd. 110, S. 140.

schriebene Weise bewerkstelligt und die Operation in einer kleinen Retorte ausgeführt werden.

Zur Bestimmung des Quecksilbers in den Chlorverbindungen (oder in ähnlichen Verbindungen) wählt man eine Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase von ein bis anderthalb Fuſs Länge und von einem Durchmesser von vier bis fünf Linien. An einem Ende ist sie zugeschmolzen. In diese bringt man eine kleine Menge von doppelt kohlensaurem Natron, dann eine Schicht von reiner Kalkerde (am besten gebrannten Carrarischen Marmor) darauf die innige Mengung der zu untersuchenden Quecksilberverbindung mit reiner Kalkerde, und endlich legt man vor diese Mengung eine Schicht von reiner Kalkerde. Man zieht darauf das Ende der Glasröhre zu einer dünnen Röhre aus, und biegt diese unter einem stumpfen Winkel. Der Inhalt der Röhre muſs nicht zu fest auf einander liegen, damit nicht beim Erhitzen der vordere Theil der Kalkerde fortgeschleudert oder die Glasröhre selbst an einer Stelle ausgeblasen werden könne. Man erhitzt die Röhre durch einen Gasapparat, wie man ihn zu organischen Analysen gebraucht, nachdem man die Mündung in einem Kolben, der Wasser enthält, so gebracht hat, daſs sie einige Linien unter die Oberfläche desselben reicht. Wenn man einen solchen Gasapparat nicht zu seiner Verfügung hat, so kann man sich eben so gut eines kleinen Ofens bedienen, wie man ihn zur Analyse organischer Substanzen benutzt, wenn man dieselbe durch ein Kohlenfeuer bewerkstelligen will. Durch ein zweckmäſsiges Kohlenfeuer kann man die Temperatur eben so gut und vielleicht noch besser regeln, wie durch den Gasapparat.

Man erhitzt zuerst die Schicht Kalkerde, welche vor der Mengung liegt, und bringt sie zum Rothglühen, dann erst fängt man das Gemenge langsam an zu erwärmen, und bringt es nach und nach langsam zum Rothglühen, und erst wenn dieses glüht, erhitzt man die Kalkerde hinter dem Gemenge stark, das doppelt kohlensaure Natron aber nur sehr schwach, damit nur langsam aus demselben sich ein schwacher Strom von Kohlensäuregas entwickeln kann, der

allen Quecksilberdampf aus der Röhre herausdrängt. Man sorgt dafür, dafs durch unvorsichtige Milderung der Hitze das Wasser der Vorlage nicht in die Röhre steigen kann. Die Quecksilberkügelchen sammeln sich unter dem Wasser; ein Theil derselben bleibt in dem ausgezogenen Theile der Glasröhre, man schneidet diesen mit einer Feile ab, und spült die Kügelchen in die Vorlage. Man trocknet das metallische Quecksilber in einem kleinen Porcellantiegel erst durch Fliefspapier, und dann über Schwefelsäure.

Auf diese Weise kann man nicht nur aus den Verbindungen, in welchen das Quecksilber als Chlorid oder Chlorür vorhanden ist, dasselbe seiner ganzen Menge nach erhalten, sondern auch aus den Verbindungen, welche Schwefelquecksilber enthalten, und aus allen Sauerstoffsalzen des Quecksilbers.

Statt der wasserfreien Kalkerde darf man bei diesen Versuchen nicht Kalkerdehydrat anwenden, auch wenn dasselbe vollkommen trocken und pulverförmig ist. Dasselbe hat eine grofse Neigung durch Einwirkung der Hitze zu stäuben, und es ist schwer zu vermeiden, dafs nicht etwas von dem Staube des pulverförmigen Hydrats mechanisch mit den Quecksilberdämpfen in das Wasser der Vorlage gerissen wird, was man nur zum Theil dadurch verhindern kann, dafs man in die Röhre vor das Kalkerdehydrat eine Schicht von wasserfreier Kalkerde bringt. Dann aber auch scheinen die Dämpfe des Wassers durch metallisches Quecksilber bei einer gewissen Temperatur zersetzt zu werden, bei welcher das gebildete oxydirte Quecksilber nicht vollständig mehr in metallisches Quecksilber verwandelt wird. Denn in dem Wasser der Vorlage zeigt sich neben dem Kügelchen des metallischen Quecksilbers ein graues Pulver, welches durch sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure sich in eine geringe Menge eines weifsen Pulvers von Quecksilberchlorür verwandelt, während die Quecksilberkugeln dadurch eine blanke Oberfläche erhalten; die klare Flüssigkeit wird ferner durch Schwefelwasserstoffwasser schwach bräunlich gefärbt. Es haben sich also geringe Mengen von Quecksilberoxydul und von Quecksilberoxyd gebildet.

Besonders aber darf das Kalkerdehydrat nicht angewandt werden, wenn die Quecksilberverbindungen Schwefelquecksilber enthalten. Es ist schon oben bemerkt worden, dafs das Schwefelquecksilber vollkommen in dem oben beschriebenen Apparat zersetzt werden kann, wenn man wasserfreie Kalkerde anwendet; man erhält dann vollkommen blanke Quecksilberkugeln und die Flüssigkeit in der Vorlage wird nicht im Mindesten durch Schwefelwasserstoffwasser verändert. Wendet man aber Kalkerdehydrat an, so wirken die Wasserdämpfe zersetzend auf das erzeugte Schwefelcalcium; es bildet sich Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium, aus welchem der Schwefelwasserstoff beim Erhitzen entweicht, sich im Wasser der Vorlage löst, das daher stark nach demselben riecht, und durch Ausscheidung von Schwefel milchicht wird, und einen Theil des zuerst in blanken metallischen Kugeln ausgeschiedenen Quecksilbers nach und nach in Schwefelquecksilber verwandelt. Auch das Wasser aus dem an das Ende der Glasröhre gelegten zweifach kohlensauren Natron kann in diesem Falle eine kleine Menge von Schwefelwasserstoff erzeugen, weshalb man bei der Analyse der Substanzen, die Schwefelquecksilber enthalten, nur eine sehr geringe Menge des zweifach kohlensauren Natrons oder besser kohlensaure Magnesia (Magnesit) anwenden mufs.

Während durch Einwirkung der wasserfreien Kalkerde bei erhöhter Temperatur die meisten Quecksilberverbindungen vollständig zerlegt und dadurch das in ihnen enthaltene Quecksilber sehr gut seiner Menge nach mit Genauigkeit bestimmt werden kann, widerstehen die Verbindungen, welche Quecksilberjodid enthalten, mit bemerkenswerther Hartnäckigkeit der vollständigen Zersetzung auf diese Weise. Man mag zur Zersetzung wasserfreie Kalkerde, Kalkerdehydrat oder kohlensaure Kalkerde anwenden, und selbst in grofser Menge, man mag bedeutende Schichten dieser Substanzen während der Operation rothglühend erhalten, und die Dämpfe des Jodids, nachdem dasselbe mit einer bedeutenden Menge von starken Basen gemengt war, dar-

über treiben, immer wird nur ein kleiner Theil des Quecksilbers als Metall übergetrieben, während sich zugleich gelbes Quecksilberjodid und grünes Jodür sublimiren. Auch durch Anwendung von Natronkalk kann kein günstigeres Resultat bewirkt werden, eben so wenig durch Mengung der Verbindung mit alkalischen Schwefelmetallen und mit Cyankalium.

Vielfältige Versuche haben gezeigt, dafs die Verbindungen, welche Quecksilberjodid enthalten, auf trocknem Wege am zweckmäfsigsten durch metallisches Kupfer zerlegt werden. Man mengt die Verbindung mit fein zertheiltem metallischen Kupfer, welches man durch Reduction des Kupferoxydes vermittelst Wasserstoffgas darstellen mufs, und bringt in die Glasröhre zuerst etwas zweifach kohlensaures Natron, dann eine Schicht von blanken Kupferdrehspähnen, darauf die innige Mengung der Verbindung mit fein zertheiltem Kupfer, und endlich eine lange Schicht von Kupferdrehspähnen. Diese wird zuerst bis zum Rothglühen gebracht, sodann die Mengung und die hinteren Drehspähne, und endlich wird durch gelindes Erhitzen Kohlensäure aus dem Bicarbonate ausgetrieben. Die Reduction des Quecksilbers geht auf diese Weise vollständig von Statten; man erhält dasselbe als blanke Kugeln und das Resultat ist ein genaues. Es verflüchtigt sich hierbei etwas Kupferjodür, welches aber wegen seiner Schwerflüchtigkeit nicht in den fein ausgezogenen Theil der Glasröhre gelangt. Hr. Oesten erhielt auf diese Weise aus 1,312 Grm. rothem Quecksilberjodid, welche 0,578 Grm. Quecksilber enthalten, 0,573 Grm. Quecksilber.

II. *Ueber die Darstellung des Knallquecksilbers aus Lignon; von Dr. Stahlschmidt.*

Im Jahre 1856 liefs ich auf den Wunsch meines hochverehrten Lehrers und Freundes Hrn. Prof. Rammelsberg in dessen Laboratorium am Königl. Gewerbe-Institute gröfsere Mengen von Knallquecksilber darstellen, um aus solchem die von Liebig entdeckte Fulminursäure zu erhalten. Ich kam dadurch auf die Idee, ob es nicht möglich seyn könnte, aus dem Holzgeiste ebenfalls eine fulminirende Verbindung zu erzeugen, die entweder Knallquecksilber seyn würde, oder aber eine isomere Verbindung desselben.

Vergleicht man die Formel des Methylalkohols $C_2H_4O_2$ mit derjenigen des gewöhnlichen Alkohols $C_4H_6O_2$, so ergiebt sich von vornherein, dafs zwei Atome Holzgeist dieselbe Anzahl von Elementen enthalten, wie ein Atom Alkohol und aufserdem noch ein plus von 2 Atomen Wasser. Dadurch schien es gerechtfertigt, diese Ansicht wenigstens so lange aufrecht zu erhalten, bis das Experiment das Gegentheil beweisen würde. Zu meinen Versuchen und noch zu anderweitigem Gebrauche liefs ich von Tromsdorf in Erfurt ungefähr 20 Maafs Holzgeist kommen und reinigte denselben durch einige Destillationen über gebranntem Kalk. Als ich alsdann meine Versuche anstellte d. h. solchen mit einer Lösung von Quecksilber in Salpetersäure zusammenbrachte und vorsichtig erhitzte, trat nach kurzer Zeit eine lebhafte sogar stürmische Reaction ein. Nach einigen Minuten schied sich alsdann ein feines schweres und krystallinisches Pulver aus, welches nach dem Trocknen durch einen gelinden Schlag oder durch Reibung sehr heftig explodirte. Weitere Versuche, die ich anstellte, lieferten so viel von der Verbindung, dafs ich eine Analyse mit derselben vornehmen konnte. Später aber konnte ich diese Verbindung nicht mehr, oder nur in sehr geringen Mengen erhalten, trotzdem ich das Mengenverhältnifs der

angewendeten Substanzen nicht änderte. Es ist aber wohl wahrscheinlich, dafs ich damals bei der Destillation des Holzgeistes die Destillate getrennt auffing und im Anfange zu meinen Versuchen eine andere Flüssigkeit benutzte, wie zu Ende derselben.

Wenn ich mir nun auch den Grund des so häufigen Mifslingens meiner Versuche nicht deuten konnte, so hatte ich doch die Ueberzeugung gewonnen, dafs der käufliche mit Kalk gereinigte Holzgeist unter gewissen mir noch unbekannten Bedingungen Knallquecksilber zu liefern im Stande sey.

Dumas und Peligot, welche den Holzgeist mit salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure erwärmten, erhielten neben wenig salpetersaurem Methyloxyd einen Niederschlag von oxalsaurem Silberoxyd, welcher sich aus der kochenden Flüssigkeit abschied. Bei Anwendung von salpetersaurem Quecksilberoxyd und Salpetersäure, erhielten sie sogleich einen gelblich weifsen harzähnlichen Niederschlag, welchen sie als eine Verbindung von 1 Atom salpetrigsaurem Quecksilberoxydul und 2 Atomen ameisensaurem Quecksilberoxyd betrachten. Die Formel, die sie aber aufgestellt haben, stimmt zu wenig mit der Analyse überein.

Es konnte mir nicht in den Sinn kommen zu glauben, dafs der Niederschlag, den die beiden berühmten Chemiker bei Anwendung von salpetersaurem Silberoxyd erhielten, und den sie als oxalsaures Silberoxyd bestimmt haben, Knallsilber gewesen seyn sollte. Ebenso konnte der aus salpetersaurem Quecksilberoxyd erhaltene voluminöse gelbliche Körper kein Knallquecksilber seyn. Ich war deshalb genöthigt genau zu untersuchen, ob der zu meinen Versuchen verwandte Holzgeist rein sey und im entgegengesetzten Falle vor allen Dingen festzustellen, welche Verbindung befähigt sey, unter den bewufsten Bedingungen Knallquecksilber zu erzeugen.

Eine Analyse, welche ich vornahm, lieferte folgende Zahlen;

0,2791 Grm. Substanz gaben 0,4592 Grm. Kohlensäure

und 0,2887 Grm. Wasser. Dieser entspricht 44,8 Proc. Kohlenstoff und 11,5 Proc. Wasserstoff.

Eine Destillation, welche ich alsdann mit eingesenktem Thermometer vornahm, überzeugte mich, dafs die Flüssigkeit keinen constanten Siedepunkt hatte. Sie ging zwischen 62 und 67° C. über.

Eine zweite Analyse von einem anderen Theile des Destillates, welches einen niederen Siedepunkt hatte, gab ein etwas anderes Resultat.

0,3347 Grm. Substanz gaben 0,5905 Grm. Kohlensäure und 0,3345 Grm. Wasser, welches 48,1 Proc. Kohlenstoff und 11,1 Proc. Wasserstoff liefert.

Aus diesen beiden Analysen ersieht man, dafs erstens der verwendete Holzgeist nie rein war und dann auch, dafs er ein Gemenge von Holzgeist und Lignon seyn mufste. Der gefundene Kohlenstoffgehalt liegt nämlich zwischen dem des Holzgeistes (37,5 Proc.) und dem des Lignons 53 bis 54 Proc.

Schon Weidmann und Schweizer fanden bei ihren Untersuchungen über den Holzgeist, dafs häufig derselbe zum gröfsten Theil aus Lignon bestand, und dafs immer der käufliche Holzgeist den Bestandtheilen nach ein Gemenge von Lignon und Holzgeist sey.

Ich versuchte nun den von mir benutzten Holzgeist durch fractionirte Destillation zu trennen und erhielt dadurch zwei Theile, die bei ziemlich constanter Temperatur übergingen.

Der erste Theil kochte bei $62\frac{1}{2}$° C., der andere ging zwischen 65 und 67° C. über. Versetzte man den ersten Theil mit Kalilauge, so erhielt man kleine weifse Blättchen von Weidmann und Schweizer's unteracetyligsaurem Kali. Mit Salpetersäure erhitzte sich aber die Flüssigkeit und gab, ohne Oeltropfen abzuscheiden, eine gelbe Flüssigkeit, welche sich durch Ammoniak bräunte. Mit concentrirter Schwefelsäure rasch vermischt, entstand eine braune Masse, welche sich durch Wasser stark trübte und nachher braune Flocken abschied. Die darüber stehende Flüssigkeit war klar und roch angenehm nach Zimmtöl.

Das bei 65 bis 67° C. übergegangene Destillat zeigte dieselben Reactionen, wiewohl weniger deutlich. Es ging hieraus zur Genüge hervor, dafs der vermeintliche Holzgeist grofse Mengen von Lignon enthielt, da er erstens die demselben zukommenden Reactionen zeigte und dann auch ein Destillat lieferte, welches denselben Siedepunkt des Lignons 61 bis 62° besafs. Da aber beide Destillate Knallquecksilber lieferten, obgleich das bei 65 bis 67° übergegangene am wenigsten, so war es zur gröfseren Gewifsheit nöthig, beide Flüssigkeiten in reinem Zustande darzustellen.

Ich vermischte beide Flüssigkeiten wieder und schied den Holzgeist nach der bekannten umständlichen und mühsamen Methode vermittelst geschmolzenem und gepulvertem Chlorcalcium ab. Den erhaltenen Holzgeist behandelte ich nochmals auf dieselbe Weise und destillirte ihn alsdann, um ihn vom Wasser zu befreien, zweimal über gebranntem Kalk.

0,1966 Grm. Substanz gaben 0,245 Grm. Kohlensäure und 0,216 Wasser = 33,6 Proc. C und 12,6 Proc. H.

0,2293 = 0,28 Kohlensäure und 0,254 Grm. Wasser = 33,4 Proc. und 12,3 Proc. H.

Eine dritte Analyse von demselben Holzgeist, den ich über calcinirtem Kupfervitriol destillirt hatte, gab folgende Zahlen:

0,176 Grm. = 0,237 Grm. Kohlensäure und 0,2 Grm. Wasser = 36,8 Proc. C und 12,6 Proc. H.

Die Formel $C_2H_4O_2$ verlangt 37,5 Proc. C und 12,5 Proc. H.

Der zuerst analysirte Holzgeist enthielt also noch Wasser, welches ihm erst durch Kupfervitriol vollständig entzogen wurde.

Der auf diese Weise rein dargestellte Holzgeist giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und Salpetersäure kein Knallquecksilber. Das Gemisch, über der Spiritusflamme erwärmt, kommt ins Aufwallen, welches aber bald nach läfst. Die Flüssigkeit bleibt klar und scheidet keinen harzartigen Körper ab, wie ihn Dumas erhalten hat. Nach

dem Erhitzen entstand aber ein käsiger Niederschlag, sobald noch einige Tropfen Salpetersäurehydrat hinzugesetzt wurden. Ich habe denselben nicht weiter untersucht, dem Ansehen nach schien es aber oxalsaures Quecksilberoxydul zu seyn.

Die früher gemachten Erfahrungen, nach welchen der reine Methylalkohol keine Knallsäure liefert, werden also auch durch meine Versuche bestätigt. Die bei der Darstellung des Methylalkohols von dem Chlorcalcium abdestillirte Flüssigkeit, welche über die Hälfte betrug, wurde so lange über neue Mengen von Chlorcalcium destillirt, bis der Siedepunkt constant war und alsdann der Analyse unterworfen.

0,2893 Grm. Substanz gaben 0,564 Grm. Kohlensäure und 0,2857 Grm. Wasser. Dieses entspricht in Procenten ausgedrückt 53,23 C und 10,97 H.

Es geht hieraus mit Bestimmtheit hervor, dafs die analysirte Flüssigkeit Lignon war.

Liebig fand im Lignon 54,75 Kohlenstoff und 11,11 Wasserstoff; Kane 54,88 C und 11,27 H und Gmelin 53,25 C und 10,62 H. Mit letzterer Analyse stimmt die meinige fast vollständig überein.

Das von mir dargestellte Lignon besafs folgende Eigenschaften: Mit Kali zusammengebracht, entstanden nach ganz kurzer Zeit in der farblos gebliebenen Flüssigkeit feine Blättchen. Mit Salpetersäurehydrat geschichtet, trat ein stürmisches Aufwallen ein und aus der gelben Flüssigkeit schied sich beim Erkalten ein Oeltropfen aus, der sich bei Zusatz von Wasser noch vermehrte. Mit Schwefelsäurehydrat vermengt, entstand ein dickes braues Gemisch, aus welchem durch Wasser ein dickes braunes Oel ausgeschieden wurde. Das Lignon hatte einen constanten Siedepunkt von $61\frac{1}{2}$° C., brannte mit leuchtender rothgelber Flamme und besafs einen brennenden gewürzhaften Geschmack und einen angenehmen geistigen Geruch.

Setzt man zu Lignon eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul oder von salpetersaurem Quecksilber-

oxyd, so entsteht beim Erhitzen über der Spiritusflamme ein regelmäfsiges stürmisches Aufwallen und nach einiger Zeit ein plötzliches Ausscheiden von Knallquecksilber, welches sich in kleinen Krystallen rasch zu Boden setzt. Dabei entwickeln sich Dämpfe, ganz so wie bei der Darstellung des Knallquecksilber aus Alkohol, wiewohl nicht in solcher Menge. Dieselben, durch ein Kühlrohr geleitet, verdichteten sich zu einer Flüssigkeit, welche mit Kali nicht gebräunt wurde, also frei von Aldehyd war. Sie verbrannte mit wenig leuchtender Flamme, ungefähr wie Alkohol. Auf einem Uhrglase der Verdunstung überlassen, blieben feine Tröpfchen zurück, die einen scharfen stechenden und die Augen zu Thränen reizenden Geruch besafsen.

Das Destillat, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt, reducirte dasselbe unter Abscheidung von Quecksilber. Ob die Reduction von Ameisensäure bewirkt wurde, habe ich allerdings nicht untersuchen können.

Die bei dem Knallquecksilber verbliebene Flüssigkeit ist sehr schön gelb gefärbt und entwickelt mit concentrirter Schwefelsäure versetzt Stickoxyd. Versetzt man sie mit Wasser und dann mit Schwefelwasserstoff, so scheidet sich das überschüssige Quecksilber als Schwefelquecksilber ab. Wird solches abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak versetzt bis zur Neutralisátion, so färbt sich dasselbe dunkelroth und giebt mit Kalksalzen einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

Aufser der Oxalsäure enthält die Flüssigkeit noch Essigsäure.

Bei der Darstellung des Knallquecksilbers aus Lignon, kommt es vor allen Dingen darauf an, dafs man die verschiedenen Ingredientien im richtigen Verhältnifs anwendet. Folgende Methode kann ich als eine gute empfehlen, da sie eine reichliche Ausbeute liefert.

Man vermischt 6 Theile reines Lignon mit 4 Theilen Wasser und 4 Theilen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, welche auf 1 Theil Salz 8 Theile Wasser enthält. Alsdann setzt man zu dieser Mischung 4 bis

5 Theile erstes Salpetersäurehydrat nach und nach unter Schütteln zu, und erwärmt gelinde so lange, bis sich einzelne Bläschen zeigen. Nach kurzer Zeit vermehren sich dieselben und es tritt dann heftiges Aufwallen ein, bei welchem sich das Knallquecksilber plötzlich abscheidet und rasch und vollständig zu Boden setzt. Man giefst alsdann die Flüssigkeit ab und wäscht das erhaltene vollkommen weifse und reine Knallquecksilber auf einem Filter mit destillirtem Wasser aus. Bei zu heftiger Einwirkung der Salpetersäure vermindert man dieselbe durch Zusatz von kaltem Wasser oder durch Eintauchen des Kolbens in solches. Die Darstellung auf diese Weise gelingt selbst gut in einem Reagentienglase.

Das auf diese Art erhaltene Präparat hat folgende Eigenschaften. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem. Aus der durch längeres Kochen gesättigten Lösung scheidet es sich in pfeilspitzenförmig gerippten Krystallblättchen aus, welche schwach gelb gefärbt sind. In wässerigem starken Ammoniak löst es sich auf und scheidet sich beim Verdunsten desselben in kleinen körnigen Krystallen aus. Kali scheidet beim Erhitzen braunes Quecksilberoxyd, die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit beim Erkalten weifse Flocken aus, welche nach dem Trocknen durch den Stofs oder durch Reibung verpuffen. Die von diesen Flocken abfiltrirte rückständige Lösung giebt auf Zusatz von Salpetersäure ebenfalls einen flockigen Niederschlag, welcher im trocknen Zustande leicht explodirt.

Wird das auf dem neuen Wege erhaltene Knallquecksilber mit Kupferfeile gekocht, so erhält man eine grüne Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten grünblaue Flocken von Knallkupfer absetzen, die getrocknet ebenfalls verpuffende Eigenschaften zeigen.

Mit einem Gemenge von concentrirter Salzsäure und Salpetersäure gelinde erwärmt, entstand unter Entwickelung von Blausäure, welche am Geruche deutlich zu erkennen war und unter Freiwerden von Kohlensäure, eine anfänglich blaue Flüssigkeit, welche sich aber beim Erhitzen auf

100° entfärbte. Aufserdem entwickelte sich noch ein Gas, welches einen höchst stechenden Geruch besafs und die Augen stark zu Thränen reizte.

Eine Bestimmung des Quecksilbers dieses Knallquecksilbers, welches, dieses brauche ich wohl kaum hinzuzufügen, im trocknen Zustande durch den leisesten Schlag mit furchtbarer Gewalt explodirte, ergab folgende Zahlen:

0,6735 Grm. Knallquecksilber lieferten 0,507 Grm. Schwefelquecksilber, welches 64,8 Proc. Quecksilber entspricht.

Das zur Analyse verwendete Salz war über Schwefelsäure getrocknet und mit Königswasser zersetzt. Die dadurch erhaltene Flüssigkeit wurde alsdann zur Trockne verdampft, das rückständige Salz wieder in destillirtem Wasser gelöst und aus dieser Lösung das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Schon im Anfang dieser Abhandlung habe ich bemerkt, dafs ich vor mehreren Jahren ebenfalls eine Quecksilberbestimmung des Knallquecksilbers gemacht habe. Ich verwandte dazu aus Wasser umkrystallisirtes Salz in Form der gelben Blättchen und zersetzte dasselbe, in mit Salzsäure versetztem Wasser suspendirt, direct mit Schwefelwasserstoff. Die Zahlen dieser Analyse sind mir im Laufe der langen Zeit verloren gegangen, ich entsinne mich aber noch ganz genau, dafs ich fast 70 Proc. Quecksilber erhielt.

Die oben angeführte Analyse, welche mit der von Howard, welcher 64,72 Proc. erhielt, fast übereinstimmt, scheint also wohl mit einem Salz gemacht zu seyn, welches 3 Atome Krystallwasser enthielt, da solches 64,3 Proc. Quecksilber verlangt. Das aus einer kochenden wässerigen Lösung abgeschiedene Salz in Form der gelben Blättchen schien hingegen das wasserfreie Salz zu seyn.

Wendet man statt dem oben angegebenen Verhältnifs von Lignon, salpetersauren Quecksilberoxydul und Salpetersäure, einen grofsen Ueberschufs einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, erhalten durch Auflösen von Quecksilber in Salpetersäure an, und setzt *ebenso* einen Ueberschufs von concentrirter Salpetersäure

hinzu, so entwickeln sich beim Aufwallen der erhitzten Flüssigkeit rothe Dämpfe von Untersalpetersäure und es scheidet sich entweder kein Knallquecksilber aus, oder höchstens nur Spuren desselben. Auf Zusatz von Wasser entsteht dann ein gelber käsiger Niederschlag, ganz von dem Aussehen, wie ich solchen bei Anwendung des Holzgeistes erhielt. Derselbe enthielt keine Spur von salpetriger Säure, sondern war reines oxalsaures Quecksilberoxydul.

Aus den angeführten Daten geht nun mit Bestimmtheit hervor, dafs aufser dem gewöhnlichen Alkohol auch das Lignon die Fähigkeit besitzt, im salpetersauren Quecksilberoxydul- oder Quecksilberoxyd und Salpetersäure erwärmt, Knallquecksilber zu liefern. Durch den von Dumas und Peligot geführten Beweis, den ich jetzt wieder bestätigt gefunden habe, ist der Holzgeist nicht im Stande für sich im freien Zustande Knallquecksilber zu liefern. Bei der Destillation des Lignons mit Kalilauge erhielten Weidmann und Schweizer Holzgeist und im Rückstand essigsaures Kali, verunreinigt durch geringe Mengen von Harz und Oel, welche als Zersetzungsproducte des Holzgeistes diesem beigemengt waren. Aus diesem Grunde betrachten die beiden genannten Chemiker das Lignon als eine Verbindung der Methylreihe mit einer Verbindung der Aethylreihe. Sie erklären sich für die Formel $C_6 H_6 O_2\frac{1}{2}$ und betrachten hiernach das Lignon als unteracetyligsaures oder xylitsaures Methyloxyd. Jedenfalls bleibt diese Ansicht eine gewagte, da eine Xylitsäure $C_4 H_4 O_2\frac{1}{2}$ bis jetzt noch nicht dargestellt ist und dann auch die von verschiedenen Chemikern erhaltenen analytischen Resultate sehr von einander abweichen. Es ist wohl anzunehmen, dafs die untersuchten Lignone theils noch nicht ganz frei von Holzgeist waren, theils aber auch mehr oder weniger grofse Mengen von Aceton enthielten. Durch erstere Verbindung wird der Kohlenstoffgehalt heruntergedrückt, durch letztere aber vermehrt. Dadurch erklären sich wenigstens die verschiedenen Resultate die erhalten wurden und die ich hier folgen lassen will:

Weidmann u. Schweizer.	Liebig.		Kane.	Gmelin.			meine Analyse.
C 58,5	48,11	54,75	54,88	53,25	54,77	53,37	53,23
H 10,04	11,81	11,11	11,27	10,62	10,12	9,83	10,97
O 31,46	40,08	34,14	33,85	36,13	35,11	34,80	35,80.

Obgleich der Holzgeist für sich kein Knallquecksilber liefert, so ist hiermit noch nicht erwiesen, dafs eine Methylverbindung von der Bildung desselben ausgeschlossen sey. Ebenso ist auch auf der anderen Seite nicht unbedingt anzunehmen, dafs, da bis jetzt die Knallsäure nur aus dem gewöhnlichen Alkohol dargestellt ist, nun auch in dem Lignon eine Aethylverbindung enthalten seyn müfste. Die Bildung der Essigsäure aus dem Lignon, wenn dasselbe mit Kali destillirt wird und die Erzeugung des Methylalkohols spricht allerdings dafür, dafs es ein zusammengesetzter Aether sey.

Städeler hat die Ansicht ausgesprochen, (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 111, S. 289) dafs der Holzgeist der einfachste bis jetzt bekannte Alkohol, als die Stammverbindung aller übrigen Alkohole mit 2 Atome Sauerstoff anzusehen sey. Der gewöhnliche Alkohol ist nach ihm Methylalkohol, in dem ein Atom Wasserstoff durch das Radical Methyl vertreten ist. Ebenso betrachtet Städeler die Essigsäure als eine Ameisensäure, worin ein Atom Wasserstoff durch Methyl vertreten ist. Für diese Ansicht spricht die Erfahrung, nach welcher die Baldriansäure durch den elektrischen Strom den Kohlenwasserstoff Valyl $C_8\ H_9$ liefert.

Gegen eine so einfache Anschauungsweise wie sie Städeler in seiner ausgezeichneten Untersuchung entwickelt hat, habe ich insofern nichts, als sie eine grofse Menge von Körpern unter einen neuen allgemeinen Gesichtspunkt vereinigt; dafs aber in einem Alkohol fertig gebildetes Methyl enthalten ist, kann wohl nicht direct bewiesen werden. Gesetzt aber es wäre wirklich der Fall, so müfste durch künstliche Substitution aus dem Holzgeiste gewöhnlicher Alkohol erzeugt werden können, ebenso wie aus dem Ammoniak die künstlichen organischen Basen.

Für unseren speciellen Fall würde diese neue Theorie

schon passen, indem nach derselben dann das Knallquecksilber von einer Methylverbindung abgeleitet würde und so Hand in Hand mit der Ansicht von Kekülé ginge, welche, wie ich später noch specieller anführen werde, das Knallquecksilber als eine Verbindung von dem Typus Methylwasserstoff betrachtet. Hiernach würden also, wie schon erwähnt, alle Alkohole substituirte Verbindungen seyn, Verbindungen in denen 1 Atom H durch ein organisches Radical vertreten ist. Der Kohlenstoff in diesen einfachen Körpern müſste also eine doppelte Rolle spielen und danach auch der Kohlenstoff in den bis jetzt angenommenen Radicalen. Die Form des Aethyls wäre dann $C_2 C_2 H_3 H_2$, also Methyl, worin 1 Atom Wasserstoff durch Methyl vertreten wäre. Die Formel des Propyls wäre $C_2 (C_4 H_5) H_2$.

Obgleich eine solche Ansicht der Einfachheit keinen Abbruch thut, so ist doch wohl nicht anzunehmen, daſs in so einfachen für sich im freien Zustande bestehenden Verbindungen, wie es die Radicale sind, die verschiedenen Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff verschiedene Functionen verrichten sollen, daſs also gleichsam unter den Elementen dieser einfachen Körper ein gewisser Rang existirte.

Der Alkohol liefert bei verschiedenartiger Behandlung, Methylwasserstoff, Aethyl, ölbildendes Gas etc. etc. In solchen Fällen halte ich es für geeigneter zu sagen: Der Alkohol kann betrachtet werden als Holzgeist, in dem ein Atom Wasserstoff durch Methyl vertreten ist, d. h. wenn ich erklären will, wie aus ihm Methylwasserstoff entsteht. Er kann hingegen betrachtet werden als Aethyloxydhydrat, oder als Wasser, worin ein Atom Wasserstoff durch Aethyl vertreten ist, wenn ich die Entstehung des Aethers erklären will. Solche Erklärungsweisen sind, so lange man über die Constitution des Alkohols noch keine feste und bestimmte Behauptung aufstellen kann, einfach und natürlich.

Man ist bis jetzt gewohnt die Constitution eines zusammengesetzten Körpers nach den Zersetzungsproducten desselben festzustellen. Nach meiner Ansicht ist dieses nicht immer richtig, da wir nach derselben dann fast jedem Kör-

per die Fähigkeit zusprechen müssen, nach dem Wunsche eines jeden Chemikers die Lagerung der Atome zu ändern. Ich will nur an die grofse Menge von Formeln erinnern, die man für die Essigsäure vorgeschlagen hat, und die jede für sich die wahre Constitution derselben anzeigen und die Metamorphosen erklären soll, deren die Essigsäure fähig ist. Meines Wissens hat man für den Zucker, der bei den verschiedenen Gährungen so viele verschiedenartige neue Verbindungen erzeugt, noch nicht versucht eine bestimmte rationelle Formel aufzustellen. Die Thatsache, dafs sich verschiedenartige neue Verbindungen aus einem und demselben Körper erzeugen können, steht fest, es giebt uns dieses aber durchaus noch nicht die Berechtigung deshalb neue Theorien aufzustellen und diesen dann die analogen Verbindungen anzupassen, welche in die verwandte Reihe gehören. Bedenken wir, wie die Natur in ihrem Schaffen so einfache Mittel wählt und wie sie aus Kohlensäure, Ammoniak und Wasser so verschiedenartige Körper erzeugt. Warum soll man nun in den organischen Verbindungen, den natürlichen sowohl als wie in den künstlichen, so complicirte Verhältnisse annehmen. Meines Erachtens treten die in den organischen Verbindungen enthaltenen Atome nach verschiedenen Verhältnissen zusammen, wenn sie der Einwirkung verschiedener Agentien unterworfen werden, d. h. je nach den letzteren und nach der Gröfse der chemischen Kraft, welche den einwirkenden Körpern innewohnt, tritt unter den Atomen der organischen Verbindung ihrer Anzahl nach eine gröfsere oder geringere Verwandtschaft ins Spiel. Sie folgen derselben und bilden so verschiedenartige neue Körper.

Es sey ferne von mir nur den empirischen Formeln der organischen Verbindungen zu huldigen und nur sie zu beachten; aber ich kann doch in vielen Fällen nicht anders, als die Formeln und die damit ausgesprochenen Theorien nur dafür ansehen, dafs sie mir eine neue Erscheinung, die Entstehung neuer Körper erklären, ohne dafs sie mir ein Bild von der Lagerung der Elemente in der ur-

sprünglichen organischen Verbindung verschaffen. Nicht die Lagerung der Atome in einer Verbindung bedingt die Bildung einer bestimmten neuen chemischen Verbindung, sondern die Entstehung einer neuen Verbindung aus einer bekannten schon vorhandenen giebt uns das Zeugnifs, wie es möglich ist, dafs die vorhandenen Elemente zu anderen Verbindungen zusammentreten können. Man kann die organischen Verbindungen mit einem Gebäude vergleichen, dessen Einrichtung auch geändert werden kann, ohne dafs ein Ziegelstein fortgenommen, oder ein neuer zugeführt wird.

Aus diesem Grunde gebe ich deshalb derjenigen Theorie den Vorzug, welche die Thatsachen am leichtesten erklärt. Sie ist die richtigste, weil sie die natürlichste ist. Von vielen Seiten wird mir vielleicht der Vorwurf gemacht, dafs ich mit meiner Ansicht auf dem Gebiete der Wissenschaft stehen bliebe, ich glaube aber nicht, dafs mir ein solcher Vorwurf gebührt, weil ich unabhängig von einer bestimmten Theorie weiter gehe. Die hartnäckig bekämpfte Theorie, dafs das Licht ein Körper sey, hat die Entwickelung der Optik um viele Jahre aufgehalten und die Geburt der Schwingungstheorie sehr erschwert. So wie hier, so geht es auch annäherungsweise in der organischen Chemie. Derjenige welcher eine bestimmte Ansicht in derselben hartnäckig vertheidigt, bleibt einseitig stehen. Es gilt hier, wie bei so vielen anderen Dingen das Sprichwort »Prüfet Alles und behaltet das Beste«. Nur das Gesammtresultat aller Metamorphosen und nur die Beachtung aller Umstände und Ansichten, die die vielen mühevollen Untersuchungen in der organischen Chemie ergeben haben und ergeben werden, führen uns weiter zu einem sicheren Ziel.

Ich komme nun zu meiner Untersuchung zurück, zu der Thatsache dafs aus dem Lignon Knallquecksilber entstehen kann. Der Versuch von Weidmann und Schweizer, wonach das Lignon bei der Destillation mit Kali Essigsäure und Holzgeist liefert, zeigt uns, dafs das Lignon betrachtet werden kann, als eine Verbindung der Methylreihe (Methyloxyd) mit einer solchen der Aethylreihe.

Bleiben wir denn hierbei stehen, so wirft sich uns von vornherein die Frage auf, welcher Körper ist mit dem Methyloxyd verbunden, der fähig ist mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Salpetersäure Knallquecksilber zu liefern? Wir wissen, dafs das Aldehyd mit Ammoniak eine krystallinische Verbindung eingeht und ebenso leicht durch Aufnahme von Sauerstoff in Essigsäure übergeht. Die Formel, welche Weidmann und Schweizer für das Lignon aufgestellt haben und wonach es, wie ich schon vorne erwähnt habe, xylitsaures Methyloxyd $C_2H_3O . C_4H_3O_{1\frac{1}{2}}$ sey, brachte mich auf die Vermuthung, ob nicht das Lignon eine Verbindung von Methyloxyd mit Aldehyd sey. Diese Formel würde 57,7 Proc. C und 10,4 Proc. H verlangen und den von Gmelin und mir erhaltenen analytischen Resultaten entsprechen. Um mich zu überzeugen, ob nicht das Lignon mit Ammoniak gesättigt Aldehyd-Ammoniak bilden würde, sättigte ich bei — 20° C. Lignon mit trocknem Ammoniakgas, schmolz die Hälfte desselben für sich, die andere Hälfte mit wässerigem Ammoniak versetzt in Glasröhren ein und erhitze dieselben einen Tag lang im Wasserbade. Die Flüssigkeiten in beiden Röhren hatten sich schwach gelblich gefärbt. Als dieselben in Porcellanschälchen gebracht und zur Verdunstung der Luft ausgesetzt wurden, färbten sie sich in ganz kurzer Zeit schwarzbraun und wurden zäh und dickflüssig. Beide Flüssigkeiten hatten, nachdem das Ammoniak verdampft war, einen intensiv bitteren Geschmack und einen betäubenden narkotischen Geruch, ohne dafs sie aber in einem Stadium etwas krystallinisches abgesetzt hätten. Der braune rückständige Syrup löste sich schwer in Wasser, Alkohol und Aether, aber leicht in wässeriger Salzsäure. Die letztere Lösung giebt aber mit Platinchlorid keinen Niederschlag und enthält somit wohl keine organische Base. Versetzt man sie mit Ammoniak im Ueberschufs, so scheidet sich die ursprüngliche Verbindung in Form eines schwarzen theerartigen Körpers aus.

Wird das Lignon mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, so scheidet sich nach einiger Zeit eine ölartige Flüssigkeit

ab, welche sich auf Zusatz von Wasser vermehrt. Behandelt man Aceton ebenso, so erhält man auch ölartige Tropfen. Beide Körper schmecken erst süfs und nachher brennend, so dafs noch lange Zeit nachher der Eindruck des Verbranntseyns auf der Zunge zurückbleibt. Eine genaue Untersuchung beider Körper ist bis jetzt noch nicht gemacht worden, über ihre Zusammensetzung läfst sich daher Etwas Bestimmtes gar nicht angeben. Ihre ähnliche Entstehungsweise aus zwei Körpern, welche gemeinschaftlich auftreten, so wie die Gleichheit ihrer physikalischen Eigenschaften läfst aber vermuthen, dafs, wenn sie auch nicht identisch sind, sie doch sicher grofse chemische Aehnlichkeit zeigen werden.

Städeler betrachtet in seiner schon erwähnten Arbeit über Aceton dasselbe als eine Aetherart, als Essigsäurealdehyd, worin das basische Wasserstoffmolecül durch Methyl vertreten ist.

$$C_6H_6O_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}$$

Nach Demselben entsteht dann das Aceton aus der Essigsäure (Methylameisensäure) $\left.\begin{matrix} C_2(C_2H_3)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ auf die Weise, dsfs sich zuerst Methylwasserstoff bildet, welcher im *Status nascens* auf ein zweites Atom Essigsäure einwirkt und mit diesem Wasser und Aceton bildet.

Hierdurch ist also eine sehr nahe Beziehung zwischen Aceton und Aldehyd hervorgehoben. Nach der oben von mir ausgesprochenen Ansicht, das Lignon sey eine Verbindung von Aldehyd und Methyloxyd, würden sich auch das Lignon und das Aceton näher gerückt. Für diese allerdings nur reine Vermuthung spricht dann auch der Umstand, dafs beide bei der trocknen Destillation des Holzes auftreten. Das Lignon reducirt das Silber nicht, was darin seinen Grund hätte, dafs es als ein zusammengesetzter Aether betrachtet werden kann, während das Aceton nach Städeler ein substituirter Körper ist.

Nach Laurent liefert das Aceton mit concentrirter Sal-

petersäure erhitzt eine rückständige Flüssigkeit, welche, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, viel cyansaures oder wahrscheinlicher cyanursaures Silberoxyd ausscheidet. Lignon liefert unter den bekannten Umständen Knallquecksilber. Sollte nun, die oben ausgssprochene Aehnlichkeit des Lignons und des Acetons berücksichtigend, dieses nicht ein Halt seyn für die Ansicht von Liebig, wonach die Knallsäure eine polymere Cyansäure ist? Aus der Methyl-Aldehyd-Verbindung, dem Aceton, erzeugt sich durch die Einwirkung der Salpetersäure Cyansäure oder Cyanursäure, sollte nicht aus dem Lignon, dem Aldehyd-Methyloxyd, auf ähnliche Weise die Knallsäure entstehen? Es sind dieses nur Vermuthungen, weil wir trotz der vielen ausgezeichneten Untersuchungen das Lignon noch zu wenig kennen; es sind aber solche, die ich wegen des allgemeinen Interesses auszusprechen wage.

Eine andere Ansicht über die Constitution des Knallquecksilbers, die Beachtung verdient, hat Kekulé in seiner interessanten Arbeit über Knallquecksilber (in d. Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 105. S. 279) veröffentlicht. Er betrachtet das Knallquecksilber als eine dem Typus des Acetonitrils oder des Chloroforms zugehörige Nitroverbindung.

Acetonitril.	Knall-Quecksilber.
$C_2\,HHH\,C_2\,N$	$C_2\,NO_4\,Hg\,Hg\,C_2\,N.$

Kekulé hat Knallquecksilber mit Brom behandelt und gefunden, dafs durch solches die zwei Atome Quecksilber durch Brom ersetzt werden und ein Körper entsteht, der dem Chlorpikrin $C_2\,NO_4\,Cl\,Cl\,Cl$ analog zusammengesetzt ist. Er stellt demgemäfs für diesen neuen Körper, den er Dibromnitroacetonitril genannt, die Formel $C_2NO_4\,Br\,Br\,C_2N$ auf. Die Dämpfe des Dibromnitroacetonitrils greifen die Augen sehr heftig an; aus diesem Grunde glaube ich, dafs der bei der Einwirkung von concentrirtem Königswasser auf Knallquecksilber entstehende flüchtige Körper, welcher dieselbe Einwirkung auf die Augen ausübt, die correspondirende Chlorverbindung also Dichlornitroacetonitril ist.

Betrachtet man aber die Knallsäure als eine polymere Cyansäure, schreibt man also die Formel des Knallquecksilbers $C_4 N_2 O_2 Hg_2 O_2$ oder $C_4 N_2 Hg_2 O_4$, so erklärt sich die Entstehung des Dibromnitroacetonitrils ebenso gut. In der Essigsäure kann der Wasserstoff durch Chlor vertreten werden und dadurch die Monochloressigsäure oder die Trichloressigsäure entstehen. Bedenkt man nun, dafs Deville die wasserfreie Salpetersäure dargestellt hat, indem er Chlor über salpetersaures Silberoxyd leitete und dafs ebenso die freie unterchlorige Säure aus dem Quecksilberoxyd und Chlor erhalten wird, so liegt die Vermuthung nahe, dafs auch unter geeigneten Verhältnissen das essigsaure Quecksilberoxyd neben Chlorquecksilber eine Chloressigsäure liefern mufs. Nimmt man dieses an, so mufs man zugeben, dafs in einer Säure die basischen Wasserstoffatome durch Chlor vertretbar sind und es würde somit erklärt seyn, wie aus dem Knallquecksilber die zweifach gechlorte Knallsäure entstehen müfste. Nach dieser Betrachtungsweise braucht dann auch keine Kohlensäure aufzutreten, was Kekulé als eine Stütze seiner Theorie ansieht.

In neuerer Zeit hat Geifse, (Ann. der Chemie und Pharm. Bd. 109, S. 282) nachgewiesen, dafs das Chlorpikrin der Methylreihe angehört. Man kann es nach ihm als Chloroform betrachten, in dem das Wasserstoffatom durch Untersalpersäure vertreten ist. Geifse hat das Chlorpikrin mit Eisenfeile und Essigsäure dem üblichen Reductionsverfahren unterworfen und dadurch nachgewiesen, dafs sich hierbei Methylamin bildet.

Dieser Versuch stimmt mit Kekulé's Ansicht vollkommen überein, der als Anfangsglied seiner Reihe den Methylwasserstoff betrachtet.

Ist nun wirklich in diese Reihe auch das Knallquecksilber so wie das Dibromnitroacetonitril zu stellen, so mufs das letztere durch reducirende Substanzen ebenfalls Methylamin liefern.

$C_2NO_4BrBrCy + 12H =$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 2BrH + CyH + HO.$$

Dieser Versuch, mit dem ich mich in der Folge beschäftigen will, würde feststellen, ob das Knallquecksilber wirklich eine Nitroverbindung sey.

Die Ansicht über die Alkohole und die einbasischen Säuren, insoweit dieselben den Atomcomplex C_2H_3 enthalten und ebenso die Erfahrung, die man über das Lignon gemacht hat, sofern dasselbe Holzgeist und Essigsäure liefert, dann auch die directe Darstellung des Knallquecksilbers aus Lignon, das doch, so viel wir jetzt annehmen, das Radical des gewöhnlichen Alkohols nicht enthält, sprechen sehr für Kekulé's Ansicht. Bis jetzt entscheide ich mich aber noch für keine Ansicht, und will erst den Reductionsversuch, welchen ich mit dem Dibromnitroacetonitril anstellen werde, abwarten.

Schweidnitz im April 1860.

III. *Versuche über die Spannkraft des Wasserdampfes aus Lösungen wasserhaltiger Salze;* *von A. Wüllner.*

1. Vor einiger Zeit theilte ich Versuche mit über die Verminderung der Spannkraft des Wasserdampfes, wenn das Wasser Substanzen aufgelöst enthält, welche nicht selbst verdampfen [1]), und zog daraus den Schlufs, dafs diese Verminderungen proportional seyen den Mengen der gelösten Substanz. Unter den damals untersuchten Salzen befand sich auch schwefelsaures Natron und schwefelsaures Kupferoxyd, beides Salze, welche mit einer gewissen Menge Wasser bei der Krystallisation sich verbinden. Bei diesen

1) Pogg. Ann. Bd. 103, S. 529 ff.

Salzen zeigte sich, wie aus der ausführlich mitgetheilten Reihe der Verminderungen durch Glaubersalz zu ersehen ist, daſs die Verminderungen proportional sind den gelösten Quantitäten trocknen wasserfreien Salzes. Damit beschäftigt die Spannkraft des Wasserdampfes aus wässerigen Salzlösungen in höhern Temperaturen zu verfolgen, machte ich einige Messungen über die Spannkraft mehrerer Lösungen von Kalihydrat, welche zeigten, daſs jener am Glaubersalz aufgefundene und durch schwefelsaures Kupferoxyd bestätigte Satz nicht gleicherweise für alle wasserhaltigen Salze gültig ist. Dadurch veranlaſst die Frage, wie verhalten sich die Spannkraftsverminderungen bei verschieden concentrirten Lösungen wasserhaltiger Salze, weiter zu verfolgen, gelangte ich zu einigen Resultaten, welche hier mitzutheilen mir gestattet sey, da sie Aufschluſs darüber zu geben scheinen, wann jener Satz bei wasserhaltigen Salzen gültig ist, wann nicht, und da sie überdieſs noch einige andere Schluſsfolgerungen gestatten.

2. Die Anordnung der Apparate war im wesentlichen die von mir in der erwähnten Mittheilung beschriebene. Die Spannkräfte der Salzlösungen, welche sich in fünf der abgekürzten Barometer meines Apparates befanden, wurden direct mit der des im sechsten befindlichen reinen Wassers verglichen. Die Temperaturen wurden mittels der schon früher benutzten neuerdings mehrfach corrigirten Thermometer bestimmt. Die Thermometer befanden sich so im Wasserbade angebracht, daſs sie zum Theil die Röhren, in welchen sich das Wasser oder die Salzlösungen befanden, berührten. Sie wurden von einem Gehülfen, Hrn. Stud. Gerland abgelesen, während ich die Barometerstände mit dem Kathetometer nahm, und von mir nachher nochmals verglichen. Das benutzte Kathetometer ist von Hrn. Staudinger in Gieſsen verfertigt; es gestattet mittels Nonius 0,05^{mm} direct abzulesen. Die Anordnung der folgenden Tabellen ist wohl ohne Weiteres verständlich; in der ersten Colonne befinden sich die beobachteten Temperaturen, in der zweiten die diesen entsprechenden Spannkräfte des Wasserdampfs

von reinem Wasser, und in den folgenden die den nebenstehenden Temperaturen entsprechenden, durch den oben an der Columne angegebenen Procentgehalt hervorgebrachten Verminderungen der Spannkraft des Wasserdampfes aus den Lösungen.

Spannkraft des Wasserdampfes aus Lösungen von Kalihydrat.

3. Zu den Lösungen wurde reines geschmolzenes Kalihydrat verwendet, und die Lösungen, 10 — 20 — 30 — 40 — 50 Theile Salz auf 100 Wasser mittels einer 0,001 Grm. Genauigkeit gestattenden Waage dargestellt. Die folgenden Zahlen wurden in mehreren Versuchsreihen erhalten; die Angaben sind in Millimeter Quecksilberdruck.

Temperat. °C.	Spannkraft des Wasserdampfs	Verminderungen der Spannkraft durch				
		10 Proc.	20 Proc.	30 Proc.	40 Proc.	49 Proc.
11,70	10,255	0,499	1,097	2,294	3,192	3,690
12,10	10,562	0,499	1,097	2,392	3,192	3,692
13,95	11,863	0,598	0,897	1,794	2,442	3,140
15,15	12,813	0,648	1,296	2,790	3,888	4,688
15,30	12,947	0,648	1,395	2,691	3,288	4,686
16,35	13,825	0,897	1,595	3,140	4,280	5,025
19,40	16,785	0,995	1,990	3,780	5,075	6,170
20,25	17,685	1,044	2,136	3,879	4,680	6,777
21,82	19,423	1,043	2,186	3,879	5,565	6,828
23,65	21,659	1,195	2,490	4,536	6,524	7,723
25,53	24,261	1,493	2,886	5,075	6,122	8,358
26,98	26,500	1,790	3,280	5,766	7,608	9,512
27,93	27,985	1,590	3,280	6,065	8,150	9,832
28,60	29,101	1,388	3,579	5,468	7,402	9,628
30,65	32,750	1,889	3,878	6,863	9,356	11,358
32,13	35,600	1,988	4,076	7,159	9,890	12,228
34,95	41,827	2,186	4,672	8,314	11,428	14,871
35,70	43,536	2,086	4,372	8,149	12,000	14,571
36,64	45,940	2,781	5,463	9,140	12,566	15,547
37,75	48,500	2,730	5,710	9,932	13,500	16,847
40,10	54,300	2,931	6,205	10,871	15,339	19,112
40,16	54,400	2,979	6,055	10,421	14,789	18,262
42,82	63,650	3,578	7,145	12,412	17,340	21,412
45,32	72,486	3,925	8,992	15,248	21,167	26,740
45,65	73,900	4,069	8,339	13,572	19,378	23,843
47,28	79,995	4,313	9,012	15,851	21,395	26,700
49,80	90,983	4,925	10,396	17,342	24,265	30,099
50,90	96,102	4,450	9,949	18,521	25,098	31,099
53,38	108,870	5,449	11,985	20,405	28,577	35,363
55,43	119,740	6,337	12,357	22,427	31,911	38,815
57,57	133,562	6,739	14,312	24,600	34,206	42,434

Temperat. °C.	Spannkraft des Wasserdampfs	Verminderungen der Spannkraft durch				
		10 Proc.	20 Proc.	30 Proc.	40 Proc.	49 Proc.
59,95	148,451	7,800	16,200	27,453	39,342	47,605
62,63	167,762	8,949	18,635	31,035	43,412	53,775
64,91	186,070	9,480	19,710	33,800	48,483	59,483
67,00	204,376	10,473	21,743	37,423	52,037	65,500
70,08	234,000	12,038	24,065	42,912	59,100	74,450
72,05	254,634	12,146	24,787	44,500	62,384	78,695
72,50	259,570	13,800	—	47,598	65,741	—
74,90	287,328	15,293	—	51,865	73,006	—
77,18	316,200	16,400	—	56,888	79,423	—
80,20	357,571	18,400	—	64,300	89,000	—
82,30	387,568	19,539	—	69,476	97,367	—
85,38	439,890	22,330	—	77,527	108,830	—
87,28	473,704	24,220	—	84,172	119,200	—
90,48	535,130	27,852	—	95,198	—	—
92,77	583,220	29,330	—	103,470	—	—
95,30	640,830	32,740	—	113,000	—	—
97,38	692,040	34,918	—	121,363	—	—
99,20	738,500	35,592	—	127,037	—	—

4. Es fällt sofort in die Augen, dafs die in einer Horizontalreihe, die Verminderungen bei gleicher Temperatur angebenden Zahlen nicht in dem Verhältnisse der oben angegebenen Procentgehalte stehen, dafs sie vielmehr weit rascher wachsen. Die Zahlen der den gleichen Temperaturen entsprechenden Verminderungen stehen vielmehr ungefähr in dem Verhältnifs

$$1 : 2{,}15 : 3{,}4 : 5{,}6 : 6.$$

In demselben Verhältnisse stehen aber auch die Procentgehalte der Lösungen, wenn wir annehmen, dafs in der Lösung sich das fünffache Hydrat des Kali bildet, und dieses als solches, vermindernd auf die Spannkraft des Wasserdampfes einwirkt; wie sich leicht auf folgende Weise ergiebt. Im einfachen Kalihydrat ist mit einem Aequivalent Kali ein Aequivalent Wasser verbunden oder

83,09 Kali
16,01 Wasser.

Wenn sich nun das Pentahydrat bildet, so nimmt das Monohydrat aus dem Lösungswasser noch 4 Aequivalente oder 64,04 Theile Wasser auf, und diese Verbindung löst sich in dem überschüssigen Wasser.

Bei der Lösung von 10 Theilen auf 100 Wasser nehmen die 10 Theile einfaches Hydrat doch 6,40 Wasser auf, und diese 16,4 Theile Salz lösen sich in 93,6 Theilen Wasser. Der Procentgehalt der Lösung an diesem Salze ist demnach

17,5 Salz auf 100 Wasser.

Bei der Lösung 20 Theile auf 100 Wasser treten zum Kalihydrat 12,8 Wasser und diese 32,8 Theile Pentahydrat lösen sich in 87,2 Wasser. Der sich daraus ergebende Procentgehalt ist

37,6 Salz auf 100 Wasser.

In gleicher Weise berechnen sich die andern Procentgehalte, so dafs wir unter Annahme der Bildung von Pentahydrat Lösungen haben

von 17,5 anstatt 10
» 37,6 » 20
» 60,9 » 30
» 88,1 » 40
» 117,5 » 49

Theile Salz auf 100 Wasser.

Mit Zugrundelegung dieser Zahlen sind folgende als beobachtete angegebene Mittelwerthe der Verminderungen durch 1 Theil Salz auf 100 Wasser bestimmt. Die als berechnet mitgetheilten ergeben sich aus den unten mitgetheilten Interpolationsausdrücken.

Verminderung der Spannkraft durch 1 Theil fünffaches Kalihydrat auf 100 Wasser.

Temperat. °C.	Beob.	Ber.	Temperat. °C.	Beob.	Ber.
11,70	0,033	0,033	23,65	0,069	0,069
12,10	0,033	0,034	25,53	0,073	0,077
13,95	0,030	0,038	26,98	0,086	0,087
15,15	0,041	0,041	27,93	0,089	0,089
15,30	0,040	0,042	28,60	0,084	0,092
16,35	0,046	0,045	30,65	0,102	0,103
19,40	0,055	0,054	32,13	0,109	0,112
20,25	0,057	0,057	34,95	0,128	0,131
21,82	0,060	0,061	35,70	0,127	0,135

Temperat. °C.	Beob.	Ber.	Temperat. °C.	Beob.	Ber.
36,64	0,139	0,141	67,00	0,576	0,584
87,75	0,150	0,143	77,08	0,676	0,650
40,10	0,168	0,168	72,05	0,685	0,717
40,16	0,162	0,168	72,50	0,761	0,744
42,82	0,191	0,194	74,90	0,833	0,841
45,32	0,234	0,218	77,18	0,914	0,905
45,65	0,212	0,222	80,20	1,028	1,017
47,28	0,238	0,238	82,20	1,116	1,111
49,80	0,268	0,260	85,38	1,255	1,259
50,90	0,274	0,274	87,28	1,366	1,359
53,38	0,314	0,312	90,48	1,567	1,532
55,43	0,345	0,343	92,77	1,691	1,691
57,57	0,389	0,383	65,30	1,852	1,832
59,95	0,427	0,424	97,38	1,990	1,981
62,63	0,479	0,480	99,20	2,069	2,114
64,91	0,528	0,532			

Wenn man diese Mittelwerthe mit den eben angegebenen Procentgehalten des wasserhaltigen Salzes multiplicirt, so findet man, dafs die Abweichungen der berechneten von den direct beobachteten Zahlen die unvermeidlichen Beobachtungsfehler, deren Gränzen ich an dem bereits angeführten Orte bestimmt habe, nicht überschreiten. Zudem sind diese Abweichungen bald positiv bald negativ, nur bei der Lösung mit dem höchsten Salzgehalt sind die berechneten Verminderungen meist gröfser als die beobachteten, jedoch stets innerhalb der unvermeidlichen Fehler. Es ist diefs jedoch leicht erklärlich, da das Kalihydrat ein so äufserst zerfliefsliches Salz ist, es also beim Abwägen selbst bei gröfster Vorsicht etwas Wasser anzieht. Dieser Fehler, wodurch der Procentgehalt der Lösung etwas kleiner wird als er berechnet wurde, ist bei der Lösung vom höchsten Procentgehalt verhältnifsmäfsig gröfser als bei den andern Lösungen, einmal, weil bei der gröfseren Dauer der Abwägung und gröfsern Menge des Salzes mehr Wasser angezogen werden mufste; und dann weil bei der Berechnung des Procentgehaltes an Pentahydrat, dieses angezogene Wasser als Kali mit in Rechnung gezogen ist. Besonders der letztere Umstand bewirkt, dafs die Angabe 117,5 gegen die anderen etwas zu hoch und deshalb die da-

mit berechneten Werthe etwas zu grofs ausfallen. Auf die Mittelwerthe hat das jedoch natürlich nur einen verschwindenden Einflufs.

5. Ein auffallendes Verhalten zeigen die Verminderungen der Spannkraft des Wasserdampfes aus Lösungen von Kalihydrat in den verschiedenen Temperaturen. Ich habe auch hier wie in meinen frühern Mittheilungen über diesen Gegenstand, die Verminderungen als Functionen der Spannkraft des Wasserdampfes aus reinem Wasser betrachtet und demgemäfs einen Interpolationsausdruck für dieselben berechnet. Da zeigt sich denn, dafs die Verminderungen nicht durch einen solchen Ausdruck wiedergegeben werden können, sondern dafs der Verlauf derselben in niederen Temperaturen ein anderer ist als in höhern.

Bezeichnen wir mit V die der Spannkraft T des Dampfes aus reinem Wasser entsprechende Verminderung der Spannkraft durch einen Theil des fünffachen Kalihydrats gelöst in 100 Wasser, so lassen sich die Verminderungen, wie eine Vergleichung der oben als berechnet angegebenen Verminderungen mit den beobachteten zeigt, wiedergeben durch

$$V = 0{,}003320\ T - 0{,}00000432\ T^2$$

bis zu $52^0{,}84$ C., also $T = 105{,}787$

und von da ab bis zur Siedetemperatur des Wassers durch

$$V = 0{,}002863\ T.$$

Während die Verminderungen der Spannkraft also bis gegen 53^0 langsamer wachsen als die Spannkraft des Wasserdampfes nehmen sie von da ab proportional derselben zu. Worin der Grund dieser Erscheinung liegt ist nicht abzusehen, besonders da sich sonst keine Verschiedenheit in dem Verhalten des Salzes unterhalb oder oberhalb dieser Temperatur zeigt.

Spannkraft des Wasserdampfes aus Lösungen von Natronhydrat.

6. Es wurden drei Lösungen von Natronhydrat untersucht, welche aus reinem geschmolzenen Salze hergestellt waren und 10 — 20 — 30 Theile einfaches Hydrat auf 100

Wasser enthielten. Das Verhalten dieser Lösungen war, wie folgende Tabelle ergiebt, ähnlich wie bei den Kalilösungen.

Temperatur °C.	Spannkraft des Wasserdampfs	Verminderungen durch		
		10	20	30
°	mm			
14,50	12,298	1,247	2,643	3,840
20,20	17,608	1,645	3,544	5,544
22,73	20,594	1,494	3,735	4,930
25,06	23,642	1,792	4,032	6,720
27,88	27,900	2,040	4,925	7,860
30,72	32,869	2,586	5,719	9,045
31,05	33,499	2,980	5,768	9,248
32,80	36,991	2,930	6,560	10,336
34,65	41,021	2,936	7,100	11,248
35,66	41,953	3,431	7,362	11,893
37,93	49,284	3,871	8,291	13,276
38,30	50,021	3,814	8,412	13,426
40,50	56,406	4,052	9,371	15,083
42,70	63,355	4,653	10,653	17,028
43,68	66,685	5,202	11,058	17,600
45,68	73,947	5,300	12,044	19,325
48,03	83,325	5,948	13,740	21,997
49,28	89,229	7,135	14,921	23,594
50,75	95,492	6,720	15,200	24,427
52,75	105,287	7,612	16,897	27,000
54,28	113,333	8,954	18,399	29,654
56,05	123,544	8,854	19,602	31,325
57,65	133,313	9,549	21,254	33,909
58,66	139,630	10,198	22,295	35,356
60,28	150,553	11,196	24,143	38,286
62,40	166,218	12,004	26,278	41,535
64,30	181,181	13,372	29,356	45,318
65,42	190,345	13,662	29,950	47,569
67,60	210,000	14,968	33,153	52,156
69,36	226,165	16,554	35,605	56,401
70,65	239,788	17,213	37,178	—
72,00	254,073	18,589	39,833	—
73,40	269,727	19,657	41,944	—
75,43	293,814	21,422	45,797	—
77,15	315,581	23,300	49,856	—
79,33	346,206	25,110	53,292	—
81,16	371,709	27,374	57,755	—
82,58	393,517	28,196	60,524	—
83,38	406,253	29,672	63,013	—
84,70	428,016	32,221	66,924	—
85,63	443,827	31,600	68,000	—
87,15	470,655	33,769	72,485	—
89,43	514,215	37,447	78,500	—
91,25	550,935	40,337	84,549	—

Temperatur °C.	Spannkraft des Wasserdampfs	Verminderungen durch 10	20	30
93,28	594,596 mm	42,338	90,512	—
95,43	643,890	45,911	97,439	—
97,20	687,020	52,983	107,350	—
99,50	747,500	54,150	114,295	—

7. Auch hier ist sofort ersichtlich, dafs die Verminderungen der Spannkraft des Wasserdampfes aus den verschiedenen Lösungen bei gleicher Temperatur in einem andern Verhältnisse stehen als die Procentgehalte der dargestellten Lösungen an einfachem Natronhydrat. Bekanntlich krystallisirt aber auch aus einer Lösung von Natronhydrat bei niedrigerer Temperatur eine Verbindung von Natron mit Wasser, welche mehr Wasser enthält als das einfache Hydrat, deren Wassergehalt aber noch nicht bestimmt ist. Gestützt auf die beim Kalihydrat, sowie auf die sofort mitzutheilenden, beim Chlorcalcium beobachteten, Thatsachen mufs man nun annehmen, dafs auch beim Natronhydrat die Spannkraftsverminderungen bei verschieden concentrirten Lösungen fortschreiten nach dem Procentgehalte an diesem zweiten Hydrate, dessen Wassergehalt wir darnach bestimmen können. Das Verhältnifs der Verminderungen der Spannkraft des Wasserdampfes aus den verschiedenen Lösungen bei gleicher Temperatur ist

1 : 2,11 : 3,5.

Ein gleiches Verhältnifs im Procentgehalte der Lösungen erhalten wir bei der Annahme, dafs das einfache Hydrat noch drei Aequivalente Wasser aufnehme und dieses vierfache Hydrat als solches in der Lösung vorhanden sey und vermindernd auf die Spannkraft des Wasserdampfes einwirke. Denn 100 Theile des einfachen Hydrat enthalten

77,50 Natron
22,5 Wasser.

Bei der Bildung des vierfachen Hydrats nehmen 100 Theile des einfachen also noch auf

67,5 Wasser

oder 10 Theile nehmen aus dem Lösungswasser auf 6,75 Wasser und diese

16,75 Salz lösen sich in 93,25 Wasser
und bilden eine Lösung von 17,9 Proc.

Ebenso berechnet geben die
beiden andern also die 20 Proc. 38,7 Proc.
» » 30 » 63,0 »

Mit Zugrundelegung dieser Zahlen ist folgende Tabelle berechnet; eine Multiplication der als beobachtete aufgeführten Mittelzahlen wird die Verminderungen für jede der drei Lösungen wiedergeben, mit Abweichungen nur, welche die Gränzen der Beobachtungsfehler nicht überschreiten. Die als berechnet angegebenen Werthe sind nach der unten aufgestellten Interpolationsformel bestimmt.

Verminderungen der Spannkraft durch 1 Theil vierfaches Natronhydrat auf 100 Wasser.

Temperat. °C.	Beob.	Ber.	Temperat. °C.	Beob.	Ber.
14,50	0,065	0,050	60,28	0,613	0,613
20,20	0,088	0,072	62,40	0,665	0,678
22,73	0,084	0,084	64,30	0,735	0,738
25,06	0,105	0,098	65,42	0,766	0,776
27,88	0,123	0,115	67,60	0,842	0,858
30,72	0,146	0,135	69,36	0,920	0,924
31,05	0,147	0,137	70,65	0,956	0,958
32,80	0,166	0,151	72,00	1,043	1,039
34,65	0,177	0,168	73,40	1,100	1,100
35,66	0,190	0,172	75,43	1,200	1,198
37,93	0,210	0,203	77,15	1,306	1.288
38,30	0,212	0,204	79,33	1,400	1,414
40,30	0,231	0,231	81,16	1,520	1,518
42,70	0.271	0,259	82,58	1,584	1,606
43,68	0,282	0,273	83,38	1,654	1,660
45,68	0,305	0,303	84,70	1,760	1,750
48,03	0,347	0,341	85,63	1,780	1,811
49,28	0,380	0,365	87,15	1,900	1,921
50,75	0,389	0,390	89,43	2,070	2,101
52,75	0,432	0,437	91,25	2,230	2,248
54,28	0,479	0,463	93,28	2,371	2,420
56,05	0,502	0,503	95,43	2,560	2,619
57,65	0,544	0,544	97,20	2,863	2,809
58,66	0,570	0,568	99,55	3,008	3,054

8. Die Interpolationsformel, nach welcher die als berechnet angeführten Werthe bestimmt sind, und welche, wie eine Vergleichung der entsprechenden Reihen ergiebt, sich mit großer Genauigkeit den beobachteten Werthen anschließt, ist

$$V = 0{,}004089\ T$$

worin V die der Spannkraft, T des Dampfes von reinem Wasser entsprechende Verminderung bedeutet.

Die Verminderungen der Spannkraft durch gelöstes Natronhydrat wachsen also in demselben Verhältniß wie die Spannkraft des Wasserdampfes.

Spannkraft des Wasserdampfes aus Lösungen von Chlorcalcium.

9. Die drei untersuchten Lösungen von 7,5 — 15 — 30 Theilen wasserfreien Chlorcalcium auf 100 Theilen Wasser, waren von reinem vorsichtig geschmolzenen Salze hergestellt. Eine Spur basischen Salzes, welche eine schwache Trübung der Lösung anzeigte, wurde durch den Zusatz eines Tropfens Salzsäure zu etwa 40 Grm. Lösung fortgeschafft. Auch hier zeigt es sich, daß die Verminderungen der Spannkraft aus verschieden concentrirten Lösungen nicht fortschreiten wie die Quantitäten gelösten wasserfreien Salzes, sondern wie diejenigen des in der Lösung gebildeten Hydrates

$$CaCl + 6\,aq.$$

Berechnen wir unter dieser Voraussetzung in derselben Weise wie vorhin die Procentgehalte der drei hergestellten Lösungen, so ergiebt sich

15,8	anstatt	7,5
34,4	»	15
83,5	»	30

In demselben Verhältnisse stehen aber auch die Verminderungen der Spannkraft bei gleicher Temperatur, denn eine Multiplication des Mittelwerthes für 1 Theil Salz auf 100 Wasser, welcher in der 6. Columne aufgeführt ist mit obigen Zahlen, ergiebt die beobachteten Verminderungen. Die

als berechnet aufgeführten Mittelwerthe sind nach der unten angeführten Interpolationsformel bestimmt.

Temperat. °C.	Spannkraft des Wasserdampfs	Verminderungen durch			Mittel für 1 Proc.	
		15,8 Proc.	34,4 Proc.	83,5 Proc.	Beob.	Ber.
16,20	13,710	0,498	0,972	2,795	0,032	0,032
18,40	15,747	0,697	1,096	3,293	0,038	0,038
19,84	17,212	0,697	1,345	3,633	0,042	0,043
20,40	17,826	0,096	1,442	3,633	0,043	0,044
21,85	19,479	1,096	1,841	4,181	0,053	0,049
23,28	21,272	1,295	2,140	4,678	0,061	0,054
26,05	25,058	1,192	2,228	5,224	0,066	0,062
28,35	28,684	1,388	2,579	6,052	0,075	0,071
32,22	35,800	1,585	3,075	7,442	0,091	0,086
34,90	41,595	1,635	3,470	8,235	0,100	0,100
37,50	48,261	2,182	4,368	9,831	0,123	0,118
38,93	51,866	2,481	4,466	10,726	0,132	0,127
40,66	56,708	2,678	4,956	11,558	0,141	0,139
43,05	64,496	2,977	6,137	13,000	0,166	0,156
45,55	73,274	2,976	5,936	14,522	0,176	0,177
48,69	86,210	3,118	6,931	16,850	0,202	0,208
51,70	100,078	3,962	8,119	20,043	0,241	0,242
53,00	106,636	4,160	8,312	21,107	0,252	0,256
55,69	121,514	4,359	9,247	23,982	0,282	0,291
58,30	137,458	4,949	10,472	26,764	0,317	0,329
58,70	140,062	5,088	11,549	28,382	0,338	0,336
60,00	148,791	5,277	11,250	28,698	0,340	0,353
60,60	153,019	5,376	12,045	29,357	0,352	0,365
62,28	165,456	6,265	13,643	33,256	0,399	0,385
63,13	171,583	6,166	13,602	33,253	0,399	0,407
64,10	179,537	6,413	13,796	34,897	0,414	0,426
65,64	191,075	7,593	15,975	39,136	0,463	0,453
68,45	217,902	7,789	16,948	42,722	0,507	0,512
70,60	239,273	8,421	18,702	46,702	0,547	0,559
72,20	256,287	8,632	19,872	49,311	0,585	0,599
74,38	281,908	9,251	21,170	53,156	0,628	0,653
76,83	311,429	10,946	24,012	59,475	0,710	0,719
78,80	337,747	11,685	25,512	64,236	0,762	0,774
80,60	363,427	11,938	27,008	68,182	0,806	0,829
82,63	393,831	13,209	29,462	74,498	0,881	0,892
84,80	429,516	14,419	33,095	81,356	0,969	0,966
86,50	459,212	15,351	34,222	86,224	1,021	1,025
87,65	480,175	16,000	36,221	90,472	1,073	1,068
89,93	524,150	18,052	40,000	96,282	1,161	1,153
92,20	571,031	18,743	42,838	102,301	1,232	1,257
94,65	625,630	20,348	46,853	113,717	1,360	1,343
96,85	678,310	22,348	50,856	123,723	1,480	1,438
99,30	741,280	23,000	53,948	133,514	1,582	1,547

Man sieht, dafs auch bei Lösungen von Chlorcalcium die Verminderungen der Spannkraft des Wasserdampfes aus verschiedenen Lösungen bei gleichen Temperaturen fortschreiten nach den Mengen des gelösten Hydrates. Es würde das zu dem Schlusse führen, dafs das Hydrat selbst bis zu 100° beständig sey und sein Krystallwasser nicht verliere, d. h. keine eigene Spannkraft des Dampfes besitze. Wenn man jedoch Krystalle dieses Salzes in der Sommerwärme im luftleeren Raume über Schwefelsäure liegen läfst, so verlieren sie 4 Atome Wasser und es bildet sich ein Salz von der Zusammensetzung $CaCl + 2aq$. Daraus scheint hervorzugehen, dafs unter diesen Umständen das Salz dennoch eine eigene Spannkraft besitzt, indem der Verlust des Krystallwassers doch nur von einem Verdunsten desselben herrühren kann. Man mufs daraus schliefsen, dafs dieses Salz sich ganz anders verhält, wenn es in Lösung ist, als wenn es selbstständig dem Verdampfen ausgesetzt ist, da sich sonst in den Zahlen der Verminderungen über oder unter der Temperatur, bei welcher das Salz anfängt sein Krystallwasser zum Theil abzugeben, nothwendig eine Discontinuität zeigen mufste. Es ist mir bisher nicht gelungen über diesen scheinbaren Widerspruch Aufschlufs zu erhalten.

10. Die beobachteten Werthe führen auf folgende Interpolationsformel

$$V = 0{,}002474\ T - 0{,}000000522\ T^2,$$

worin wie früher V die der Spannkraft, T des Dampfes aus reinem Wasser entsprechende Verminderung durch 1 Th. $CaCl + 6aq$. bedeutet.

Es ist auffallend, dafs die beobachteten Verminderungen sich so durch eine Interpolationsformel wiedergeben lassen, indem eigentlich zu erwarten war, dafs auch hier aus dem vorhin erwähnten Grunde eine Stetigkeitsunterbrechung dort eintreten würde, wo das Salz sich schon in seinem Krystallwasser löst, ja wo sogar das Krystallwasser noch mehr Salz zu lösen im Stande ist. Wann eine solche

Aenderung im Verhalten des Salzes eintritt, welche jedenfalls eintreten mufs, da das Hydrat des Salzes einen festen Siedepunkt hat, und da selbst Lösungen, in denen weniger als 6 Aequivalente Wasser vorhanden sind, bei bestimmten Temperaturen sieden, wird bei einer Betrachtung der Salzlösungen in höhern Temperaturen als 100° zu verfolgen seyn.

11. Die bisher mitgetheilten Messungen der Spannkraftsverminderungen durch gelöste wasserhaltige Salze zeigen also im Gegensatz zu der früher an den schwefelsauren Salzen des Natrons und Kupfers beobachteten Thatsache, dafs es wasserhaltige Salze giebt, welche trocken gelöst, wenigstens innerhalb der angewandten ziemlich weiten Concentrationsgränzen, in der Lösung mit ihrem Krystallwasser verbunden, auf die Wassertheilchen anziehend und die Spannkraft des Wasserdampfes vermindernd einwirken. An einer Anzahl anderer Lösungen wasserhaltiger Salze habe ich jedoch die frühern Beobachtungen bestätigt gefunden an Salzen, welche den verschiedensten Gruppen, in welche man die wasserhaltigen Salze theilen kann, angehören. Ich erlaube mir einige dieser Messungen, welche ich unter andern am schwefelsauren Nickeloxyd, am salpetersauren Kalk und am ᶜphosphorsauren Natron gemacht habe, hier mitzutheilen, ohne jedoch die vollständigen Reihen vorzuführen. Denn da sich in Bezug auf den Verlauf der Verminderungen bei verschiedenen Temperaturen durchaus nichts gesetzmäfsiges erkennen läfst, so bieten diese Zahlen nur das Interesse dar, dafs sie zeigen welche Salze, wie das Glaubersalz, in verschiedenen Mengen gelöst, die Spannkraft des Dampfes vermindern proportional den Mengen des gelösten wasserfreien Salzes. Die Lösungen des Nickelsalzes wurden aus dem noch mit seinem Halhydrat verbundenen Salze hergestellt und die Mengen so berechnet, dafs die Lösungen 10 respective 20 Theile des wasserfreien Salzes enthielten. Der salpetersaure Kalk wurde trocken angewandt, die Lösungen ent-

hielten 20—40 Theile wasserfreien Salzes; eine Spur basischen Salzes, welche sich trotz aller Vorsicht beim Trocknen gebildet, wurde durch einen Tropfen Salpetersäure auf etwa 40 Grm. der Lösungen fortgeschafft.

Das angewandte phosphorsaure Natron war das neutrale °phosphorsaure von der Formel

$$\left.\begin{matrix}2NaO\\HO\end{matrix}\right\}PO^5$$

und die Lösungen zu 12,5 und 25 Theilen dieses Salzes auf 100 Wasser hergestellt. Die Zahlen zeigen, dafs die Verminderungen proportional sind den gelösten Mengen obigen Salzes. Es ist das auch nicht auffallend, da dieses Aequivalent Wasser nicht Krystallwasser, sondern basisches Wasser ist, welches ohne die ganze Natur des Salzes zu ändern, nicht fortgeschafft werden kann.

Die Lösungen konnten erst von etwa 40° C. an untersucht werden, da ein Theil in beiden Lösungen im Barometer herauskrystallisirt war und sich erst bei dieser Temperatur wieder vollständig gelöst hatte.

Verminderungen der Spannkraft des Wasserdampfes durch schwefelsaures Nickeloxyd.

Temperatur °C.	Spannkraft des Wasserdampfs	Verminderungen durch 10 Proc.	20 Proc
48,69	86,21	1,73	3,12
51,70	100,07	1,63	3,95
58,63	140,06	2,97	5,80
60,80	153,29	2,92	5,80
62,28	165,45	3,26	6,47
65,64	191,07	3,95	7,71
68,45	217,90	4,19	8,00
70,60	239,27	4,14	8,63
74,38	281,90	4,23	9,66
78,80	337,74	5,71	11,64
82,63	393,83	7,40	14,25
84,80	429,51	8,05	15,87
86,50	459,21	8,65	16,01
89,93	524,15	9,33	19,05
02,20	571,03	10,52	20,65
94,65	625,63	11,31	22,62
96,85	678,31	12,31	24,71
99,30	741,28	13,20	25,90



Verminderung der Spannkraft des Wasserdampfes durch salpetersauren Kalk.

Temperatur °C.	Spannkraft des Wasserdampfs	Verminderungen durch	
		20 Proc.	40 Proc.
25°,00	23,55	1,50	3,30
27 ,62	26,45	1,80	3,85
29 ,80	31,14	2,00	4,40
31 ,80	35,00	2,34	4,65
33 ,60	38,62	2,35	5,12
36 ,00	44,20	3,09	6,00
37 ,43	48,73	3,09	6,10
39 ,75	54,16	3,34	6,77
41 ,00	57,91	3,73	7,27
43 ,20	64,20	4,65	8,25
45 ,70	73,98	4,70	9,09
47 ,50	81,14	5,00	10,00
49 ,40	89,21	5,33	10,86
51 ,20	97,62	5,96	11,92
53 ,40	108,75	6,55	13,00
55 ,65	120,89	7,55	15,00
57 ,45	131,73	8,40	16,39
59 ,40	144,69	8,74	17,48
62 ,80	169,25	10,13	19,87
64 ,22	180,37	10,92	21,15
65 ,10	187,79	11,26	21,83
67 ,60	209,89	13,10	25,81
69 ,40	227,12	14,41	28,05

Verminderung der Spannkraft des Wasserdampfes durch chlorsaures Natron.

Temperatur °C.	Spannkraft des Wasserdampfs	Verminderungen durch	
		12,5 Proc.	25 Proc.
37,4	48,73	1,15	—
39,75	54,16	1,60	2,90
41,00	57,91	1,75	3,50
43,20	64,20	1,95	4,05
45,70	73,98	2,18	4,36
47,50	81,14	2,19	4,65
49,40	89,21	2,45	4,90
51,20	97,62	2,85	5,40
53,30	108,75	3,25	6,35
55,65	120,89	3,60	7,75
57,45	131,73	4,00	7,50
59,30	144,69	4,10	8,15
62,70	169,25	4,75	9,55
64,25	180,37	5,30	10,60
65,10	187,79	5,40	10,40
67,60	209,89	6,30	12,15

Temperatur °C.	Spannkraft des Wasserdampfs	Verminderungen durch 12,5 Proc.	25 Proc.
69,40	217,12	6,85	12,85
71,07	244,09	7,40	15,30
73,20	267,42	8,40	15,90
75,30	291,17	8,05	16.70
78,20	329,53	10,40	20,00
81,62	378,34	11,00	21,50
84,50	424,61	12,00	36,00

12. Es zeigt sich also bei den untersuchten Salzen, daſs die wasserhaltigen Salze in Bezug auf die Verminderung der Spannkraft sich verschieden verhalten, daſs eine Anzahl derselben die Spannkraft derselben vermindert mit ihrem Wassergehalt verbunden, daſs ein Theil Salz mit dem betreffenden Krystallwasser verbunden die Einheit giebt, nach welcher bei verschieden concentrirten Lösungen die Verminderungen fortschreiten, während bei andern das trockne wasserfreie Salz als wirksam angenommen werden muſs. Die untersuchten Salze zerfallen aber auch sonst, mit einer Ausnahme allerdings, in zwei Gruppen, welche sich gegen Wasser verschieden verhalten. Die Salze, welche die Spannkraft des Dampfes verändern als wasserhaltige, sind Kalihydrat, Natronhydrat und Chlorcalcium, alle drei zerflieſsliche Salze, während die sich anders verhaltenden Salze theils verwitternde theils beständige zu nennen sind. Glaubersalz und phosphorsaures Natron geben an der Luft liegend ihr Krystallwasser ab und verwittern, ersteres vollständig, letzteres zum groſsen Theil. Das schwefelsaure Kupferoxyd verliert einen Theil seines Krystallwassers an einem lauwarmen Orte aufbewahrt, und in einer Temperatur über 40° verwittert es vollständig. Das schwefelsaure Nickeloxyd in gewöhnlicher Luft beständig, verwittert in trockner Luft. Das fünfte der Salze, welches sich ebenso wie die letzteren verhielt, der salpetersaure Kalk, verwittert jedoch nicht, sondern ist in feuchter Luft zerflieſslich. Er ist jedoch keinenfalls so hygroskopisch als die drei Salze der ersten Reihe, wie sein Vorkommen als Mauersalpeter beweist, der erst in sehr feuchter Luft zerflieſst.

Da nun sonst die untersuchten Salze zu den verschiedensten Gruppen gehören, so scheint mir aus den erhaltenen Zahlen der Schlufs berechtigt: *dafs diejenigen wasserhaltigen Salze, welche das Wasser stark anziehen, die eigentlich zerfliefslichen Salze, in Verbindung mit ihrem Krystallwasser vermindernd auf die Spannkraft des Wasserdampfes einwirken, während diejenigen, welche weniger innig mit ihrem Krystallwasser sich verbinden, die verwitternden oder beständigen Salze in Bezug auf die Verminderung der Spannkraft des Dampfes als wasserfreie Salze wirken.*

Ganz scharf läfst sich jedoch, wie das Verhalten des salpetersauren Kalks zeigt, die Gränze nicht ziehen; denn da derselbe doch entschieden ein hygroskopisches Salz ist, so sollte man eher vermuthen, dafs er zur erstern Gruppe gehöre, dafs er sich wie Chlorcalcium verhalte. Es scheint daraus hervorzugehen, dafs es einer sehr innigen Anziehung des Salzes zum Wasser bedarf, damit das Salz mit dem Krystallwasser verbunden anziehend auf die Wassertheile des Lösungswassers einwirke.

13. In der bereits oben erwähnten Mittheilung habe ich aus dem Verhalten des Glaubersalzes den Schlufs gezogen, dafs dieses Salz in der Lösung nicht mit seinem Krystallwasser verbunden sey, oder wenn man den Schlufs als zu gewagt nicht gestatten wolle, wenigstens dafs eine Aenderung in der Constitution des gelösten Salzes im Punkte der gröfsten Löslichkeit nicht stattfinde, da eine solche sich durch einen besondern Punkt in der Spannkraftscurve habe kennzeichnen müssen. Es läfst sich zwar nicht leugnen, dafs einige an Glaubersalzlösungen beobachtete Thatsachen, besonders das Ausscheiden wasserfreien Salzes aus gesättigten Lösungen in Temperaturen über 33°, während in niedrigeren Temperaturen stets das wasserhaltige Salz herauskrystallisirt, sehr für die gewöhnliche Erklärungsweise der abnormen Löslichkeitsverhältnisse zu sprechen scheinen; aber mit den hier angeführten Beobachtungen kann dieselbe nicht bestehen. Der Unterschied in dem Verhalten

der wasserhaltigen Salze läfst sich nur durch einen Unterschied in der Constitution der Lösung erklären und dieser kann kein anderer seyn, als dafs die Salze entweder als wasserhaltige oder als wasserfreie gelöst sind. Diejenigen Salze, welche als wasserhaltige gelöst sind, welche in der Lösung bereits mit ihrem Krystallwasser verbunden sind, vermindern auch die Spannkraft als solche, bei denjenigen Lösungen aber, in welchen das Salz als wasserfreies gelöst ist, schreiten bei verschieden concentrirten Lösungen die Verminderungen der Spannkraft nach dem Procentgehalte der Lösungen an wasserfreien Salzen fort.

Es ist daher der Schlufs wohl berechtigt, dafs die schwefelsauren Salze des Natrons, des Nickels, des Kupfers, sowie alle diejenigen Salze, welche sich wie diese verhalten, nicht als wasserhaltige gelöst sind, sondern erst beim Herauskrystallisiren aus der Lösung ihr Krystallwasser an sich nehmen; während es andererseits eine Reihe wasserhaltiger Salze giebt, welche bereits in der Lösung mit ihrem Krystallwasser verbunden sind.

IV. *Ueber eine neue Art stereoskopischer Erscheinungen; von F. August, stud. math.*

1.

Es ist der Zweck dieser Arbeit, einen Versuch mitzutheilen, der für die Theorie des binocularen Sehens von Wichtigkeit zu seyn scheint.

Wheatstone hat bekanntlich[1]) wegen des stereoskopischen Sehens die Lehre von den identischen Netzhautstellen in Frage gezogen, da man ja einen Körper von ge-

1) *Philos. Transactions* 1838, Bd. II, *p.* 371. — Pogg. Ann. Ergänzungsbd. I, S. 1.

hörigen Dimensionen, vorzüglich in der Entfernung des deutlichen Sehens, einfach körperlich sehe, während doch unmöglich alle entsprechenden Punkte von den Bildern, die die Augen entwerfen, auf entsprechende Netzhautstellen fallen könnten. Dieser Angriff konnte indessen die Physiologie nicht bewegen, die durch viele andere Gründe gesicherte Theorie der identischen Netzhautstellen aufzugeben; es hat vielmehr Brücke[1]) eine, jetzt ziemlich allgemein geltende, Erklärung des körperlichen Sehens gegeben, welche den Widerspruch zu lösen schien. Nach Brücke nämlich sind die Augen niemals in Ruhe, sondern machen beständig kleine Bewegungen, vermöge deren allmählich die Bilder anderer und anderer Punkte des gesehenen Körpers in den beiden Augen auf entsprechende Netzhautstellen fallen, und so, einfach gesehen, zum Bewufstseyn kommen, während dieselben Punkte bei einer andern Lage des Auges, wo sie auf nicht identische Netzhautstellen fallen, dem Bewufstseyn entgehen, welches überhaupt nur mit Widerstreben Doppelbilder wahrnimmt. Die durch identische Netzhautstellen wahrgenommenen Eindrücke dagegen überdauern die Periode der Augenbewegung (wenn dieser Ausdruck gestattet ist) und so haben wir beständig die Vorstellung des ganzen Körpers, dessen Dimensionen wir nach den Unterschieden in der Convergenz entsprechender Strahlen taxiren. Hiergegen hat Dove eingewandt, dafs man die beiden Bilder eines Stereoskops bei der fast momentanen Beleuchtung durch den elektrischen Funken körperlich vereinigt sehen könne; doch liefse sich diefs auch durch eine ungeheuer schnelle Bewegung des Auges erklären, mag dieselbe auch unwahrscheinlich genug seyn. Man ist deshalb noch vielfach bei der Brücke'schen Theorie stehen geblieben, die ja auch von der gründlichen Untersuchung Meifsner's[2]) über den Horopter und die Lage der identischen Netzhautstellen und von dem daran sich knüpfen-

1) Müller's Archiv 1841.

2) Beiträge zur Physiologie des Sehorgans, Leipzig 1854.

den Streit ganz unabhängig ist, und neben derselben existirt, ohne wesentlich dadurch modificirt zu werden.

2.

Der oben angekündigte Versuch ist nun folgender: Ein dünner cylindrischer Metallstab, möglichst gerade und glatt polirt, wird so mit einer festen Axe verbunden, dafs seine geometrische Axe dieselbe senkrecht durchschneidet. Der Versuch läfst sich mit hinreichender Genauigkeit anstellen, wenn man zwei Stricknadeln so durch einen Kork steckt, dafs sie hart aneinander vorübergehen und einen rechten Winkel mit einander bilden. Die eine Nadel bildet den zu schwingenden Stab, die andere die Axe. Hält man nun den Stab, zunächst ohne ihn zu drehen, ins Sonnenlicht, und betrachtet ihn mit einem Auge von irgend einer Seite her, so wird man irgendwo auf dem Stabe das Bild der Sonne oder vielmehr einen hellen Fleck, den wir den Reflexionspunkt nennen wollen, wahrnehmen, vorausgesetzt nämlich, dafs der Stab die gehörige Länge besitzt. Schliefst man diefs Auge und betrachtet den Stab mit dem anderen Auge, so wird man den Reflexionspunkt an einer anderen Stelle wahrnehmen. Sieht man mit beiden Augen gleichzeitig, so wird man die beiden Flecken an zwei verschiedenen Punkten des Stabes wahrnehmen; denkt man sich die Strahlen von jedem Reflexionspunkt nach dem entsprechenden Auge gezogen (sie mögen die diesen Augen entsprechenden Reflexionsstrahlen heifsen), so ist klar, dafs dieselben im Allgemeinen gegen einander windschief liegen; in einer Ebene können sie nur liegen, wenn der Stab selbst in einer Ebene liegt mit der Verbindungslinie der optischen Mittelpunkte beider Augen, die wir, wie üblich, die Grundlinie nennen werden. Läfst man nun den Stab rotiren, so wird jeder der beiden Reflexionspunkte auf dem Stabe seine Lage ändern, also eine Curve in der Drehungsebene beschreiben; diese wird bei hinlänglich schneller Drehung continuirlich leuchtend erscheinen, wenn man sie mit einem Auge betrachtet; eine etwas andere Curve sieht man, wenn man mit dem anderen Auge den Apparat betrachtet. Sieht

man mit beiden Augen zugleich, so wird man im Allgemeinen nicht, wie man erwarten könnte, zwei in der Drehungsebene liegende Curven erblicken, sondern eine einzige aus dieser Ebene herausgetretene räumliche Curve, nämlich einen Durchschnitt derjenigen conischen Flächen, welche die beiden Reflexionsstrahlen während der Drehung beschreiben.

3.

Vor der weiteren Besprechung des Versuchs und seiner Consequenzen sey eine kurze analytische Herleitung gestattet.

Die Drehungsaxe sey die z Axe, die Ebene, in der sich der Stab dreht, die xy Ebene. Der Anfangspunkt der Coordinaten O habe von dem Auge A die Entfernung r; die Linie OA bilde die Winkel α, β, γ mit den drei Coordinatenaxen. Die parallel auffallenden Lichtstrahlen bilden mit denselben die Winkel α_1, β_1, γ_1. Wir können aber die x und y Axe so legen, dafs die y Axe in die durch die z Axe und den in O auffallenden Lichtstrahl bestimmte Ebene fällt; d. h. $\alpha_1 = 90^\circ$, $\beta_1 = 90^\circ - \gamma_1$. Der Stab, den wir als unendlich dünn betrachten, bildet in seiner augenblicklichen Lage den Winkel φ mit der positiven x Axe. Wie grofs ist die Entfernung des Reflexionspunktes R von O, die wir ϱ nennen? Nun ist zunächst der Winkel ROA einfach zu bestimmen, nämlich:

$$\cos ROA = \cos\varphi \cos\alpha + \sin\varphi \cos\beta.$$

Der Winkel, den der Reflexionsstrahl mit dem Stabe bildet, ARO ist gleich dem Winkel, den die Lichtstrahlen mit dem Stabe bilden (wie aus der cylindrischen Form des Stabes folgt) also ist

$$\cos ARO = \sin\gamma_1 \sin\varphi.$$

Es ist uns also in dem Dreiecke AOR bekannt $AO = r$, Winkel ARO und AOR. Die Trigonometrie ergiebt:

$$AR = \varrho = \frac{r \sin(ARO + AOR)}{\sin ARO}$$

und diefs weiter entwickelt ergiebt als Gleichung der Curve

$$\varrho = r\left[\cos\varphi\cos\alpha + \sin\varphi\cos\beta + \sin\gamma_1\sin\varphi\sqrt{\frac{1-(\cos\varphi\cos\alpha+\sin\varphi\cos\beta)^2}{1-\sin^2\gamma_1\sin^2\varphi}}\right]$$

Also im Allgemeinen eine Curve sechsten Grades (die übrigens immer geschlossen ist, wenn nicht $\gamma_1 = 90^\circ$ wird, und die stets durch den Anfangspunkt geht.

Für den Fall, dafs *die Lichtstrahlen parallel der Drehungsaxe* auffallen, wird $\gamma_1 = 0$, also fällt aus der Gleichung der Wurzelausdruck fort, und die Gleichung wird auf rechtwinklige Coordinaten bezogen:

$$\left(x - \frac{r}{2}\cos\alpha\right)^2 + \left(y - \frac{r}{2}\cos\beta\right)^2 = \frac{r^2}{4}\sin^2\gamma,$$

d. h. ein Kreis, der die Projection von OR zum Durchmesser hat. Dieser Kreis ist der Durchschnitt der Drehungsebene und einer Kugel mit dem Durchmesser $OA = r$. [Diese Betrachtung ist sehr anschaulich, da man leicht verfolgen kann, dafs der Reflexionsstrahl mit dem Stabe einen rechten Winkel bildet, der bekannten Eigenschaft der Kugel wegen.]

Die leicht herzuleitende Gleichung des durch diesen Kreis als Basis gehenden Kegels mit dem Scheitel A heifst:

$$(x^2 + y^2)\cos^2\gamma - zx\cos\alpha\cos\beta - zy\cos\beta\cos\gamma$$
$$+ zr\sin^2\gamma\cos\gamma - rx\cos^2\gamma\cos\alpha - ry\cos^2\gamma\cos\beta = 0.$$

Stellen wir nun die Augen symmetrisch zur Ebene der yz, d. h. so dafs die Winkel werden für beide Augen β mit der y Axe, γ mit der z Axe, α für das eine mit der x Axe, für das andere $180^\circ - \alpha$, so erhalten wir den Kegel für das andere Auge:

$$(x^2 + y^2)\cos^2\gamma + zx\cos\alpha\cos\beta - zy\cos\beta\cos\gamma +$$
$$zr\sin^2\gamma\cos\gamma + rx\cos^2\gamma\cos\alpha - ry\cos^2\gamma\cos\beta = 0.$$

Die Subtraction beider Gleichungen ergiebt

$$2zx\cos\alpha\cos\gamma + 2rx\cos^2\gamma\cos\alpha = 0$$

oder

$$2\cos\alpha\cos\gamma\, x(z + r\cos\gamma) = 0,$$

also durchschneiden sich die Kegel von den beiden Augen in zwei Ebenen: 1) $x = 0$ und 2) $z = -r\cos\gamma$.

Die Curve in der ersten Ebene ist eine Ellipse, Hyperbel oder Parabel. (Der Fall, dafs sie ein Kreis wird, läfst sich nicht realisiren.)

Die Curve der *zweiten Ebene* $z = -r\cos\gamma$ wird ein *Kreis:* $x^2 + y^2 = r^2 \sin^2 \gamma$.

Der eben betrachtete specielle Fall läfst sich experimentell sehr einfach darstellen; die Drehungsaxe des Apparats wird parallel den auffallenden Lichtstrahlen gerichtet, die Augen sind so zu stellen, dafs sie beide gleichweit von O entfernt sind und gleichen Abstand von der Drehungsaxe haben. [Da $\gamma_1 = 0$ ist, kann man die y Axe willkürlich in der Drehungsaxe annehmen, ohne dafs die Formeln sich ändern.] Bei dieser Stellung der Augen wird man als räumliches Bild einen Kreis finden parallel der Drehungsebene, ebensoweit hinter derselben als die Augen davor, oder umgekehrt ebenso weit vor derselben als die Augen dahinter sind, dessen Mittelpunkt auf der Axe liegt und dessen Radius gleich dem Abstande eines jeden Auges von der Drehungsaxe ist. Es stellt sich also genau der zweite der berechneten Fälle dar, nicht der erste. Warum diefs letztere eintritt, soll unten besprochen werden, es kam zunächst darauf an, einen einfachen Fall des Experiments mit der Berechnung zu vergleichen.

4.

Was nun das Experiment selbst betrifft, so ist noch zu erwähnen, dafs das körperliche Bild sich besonders schön zeigt, im Unterschied von den beiden Einzelbildern, wenn die Drehungsebene parallel den Lichtstrahlen (also die Axe senkrecht zu ihnen) steht und man seitlich von hinten auf den Apparat sieht. Ferner tritt das Räumliche vorzüglich deutlich hervor, wenn man zwei verschiedene Lichtquellen hat; diese nämlich geben zwei verschiedene Curven, durch deren Vergleichung der stereoskopische Eindruck vermehrt wird.

Kaum angedeutet zu werden braucht es wohl, dafs man statt der parallelen Strahlen des Sonnenlichtes auch jede andere Lichtquelle mit divergirenden Strahlen benutzen kann, und dafs selbst die Berechnung, wenn die Lichtquelle nicht allzu nahe ist, mit hinreichender Annäherung beibehalten werden kann. Uebrigens ist die Gleichung der Curve

für den Fall, dafs das Licht von einem Punkte L, dessen Entfernung von $O = r_1$ ist, wenn die Winkel, die OL mit den Coordinatenaxen bildet, $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ sind, sehr leicht aufzustellen und heifst:

$$\frac{r_1 \sin LOR}{\sqrt{r_1^2 + \varrho^2 + 2 r_1 \varrho \cos LOR}} = \frac{r \sin AOR}{\sqrt{r^2 + \varrho^2 + 2 r \varrho \cos AOR}},$$

wo für LOR und AOR wie oben die Werthe eingeführt werden müssen.

5.

Wenn oben angedeutet ist, dafs sich die beiden Bilder im Allgemeinen vereinigen, so gilt diese Allgemeinheit, wie es scheint, in dem Grade, als es überhaupt möglich ist zwei verschiedene Bilder zur Deckung zu bringen. Bilder die ihrer Dimension oder Gestalt nach zu verschieden sind, vereinigen sich überhaupt nicht stereoskopisch. Da nach der Formel ϱ direct proportional r (dem Abstande des Auges vom Anfangspunkte) ist, so wird man um so leichter stereoskopische Bilder erhalten, je weniger die Entfernungen der beiden Augen vom Anfangspunkt sich unterscheiden; es können aber auch, wenn die Entfernungen beider Augen ganz gleich sind, die Winkel solche Verschiedenheiten hervorbringen, dafs die Bilder sich nicht decken, oder nur mit Mühe zur Deckung gebracht werden können.

6.

Das Resultat, welches sich aus dem Experimente mit Sicherheit ziehen läfst, ist folgendes. Da zwei sich zu einem räumlichen Punkte vereinigende Punkte der Curve *nicht zu gleicher Zeit* von den beiden Augen gesehn werden, so ist es nicht möglich, dafs man die Augen so accommodirt, dafs entsprechende Punkte auf entsprechende Stellen der Netzhaut ihr Bild werfen. Dafs die Augen sich im Voraus einstellen, ist nicht denkbar, auch würde alsdann bei jeder Umdrehung des Stabes nur ein Punkt einfach gesehn werden, alle anderen doppelt.

Es ist ferner nicht möglich, dafs man die beiden Curven, die in den beiden Augen entstehen, im Ganzen vergleicht und nach einander Punkt für Punkt auf entsprechende Netz-

hautstellen fallen läfst; denn da die Bilder nur virtuell sind, nur durch das Bleiben des Eindrucks im Auge hervorgebracht werden, so müfste das virtuelle Bild in einem bewegten Auge anders als in einem ruhenden aussehn, das von einem wirklichen Objecte herrührende Bild müfste dagegen in dem schnell bewegten Auge denselben Eindruck machen wie in einem ruhenden. Da nun das virtuelle Bild des auf der Curve entlang gehenden Reflexionspunktes vollkommen identisch mit der Curve selbst ist, was die Gestalt betrifft, so kann das Auge keine irgend wie merklichen Bewegungen machen. Oder anders ausgesprochen: Es würde keine Bewegung des Auges zwei Nachbilder, die auf nicht identischen Netzhautstellen liegen, auf identische Netzhautstellen bringen, da ja natürlich die Nachbilder an diejenige Stelle der Netzhaut gebannt sind, auf welcher sie erregt wurden. Das Experiment berechtigt demnach wohl dazu, die Brücke'sche Theorie des binocularen Sehens als unhaltbar zu betrachten, zumal da sie schon durch Dove's Einwand zweifelhaft gemacht war.

7.

Es fragt sich nun, wie sich denn der Versuch vereinigen läfst mit der mannichfach bestätigten Lehre von den identischen Netzhautstellen. Und hierzu kann vielleicht das in 5. Gesagte einigen Anhalt geben. Wenn die beiden Curven zu verschieden sind, geben sie kein stereoskopisches Bild; das heifst: wenn die Bilder auf zu verschiedene Netzhautstellen fallen, so einigt unsere Vorstellung sie nicht mehr. Es ist ganz derselbe Fall, wie wenn wir einen *Körper* mit Dimensionen, die für seinen Abstand vom Auge zu bedeutend sind, betrachten; alsdann wird nur ein kleiner Theil desselben stereoskopisch erscheinen; alles andere wird doppelt gesehen werden. Die identischen Netzhautstellen würden auf diese Weise praktisch, in Betreff des körperlichen Sehens die negative Bedeutung erhalten, dafs zwei partielle Eindrücke sich nur dann zu einem einzigen vereinigen können, wenn der in dem einen Auge nicht allzuweit von der Stelle entfernt ist, welche dem Eindruck im anderen Auge

identisch entspricht. Ist aber diese Bedingung erfüllt, so erscheint das räumliche Bild im Durchschnitte der beiden Strahlen, die man sich durch den Mittelpunkt eines jeden Auges und durch den afficirten Punkt der Netzhaut gelegt denken kann; durchschneiden sich diese nicht, (sind sie windschief) so ist es, wie bekannt unmöglich ein einfaches Bild zu erhalten. Diefs wären also zwei Bedingungen, unter welchen ein einfaches körperliches Sehen stattfände.

Die Gränze, bis wie weit die Punkte von der entsprechenden Stellung abweichen dürfen, ist vielleicht in geringem Grade vom Willen abhängig, läfst sich vielleicht durch Uebung erweitern und verengern. Hierfür spricht wenigstens der Umstand, dafs diejenigen, die sich auf das scharfe Fixiren eines Punktes üben, leichter alle übrigen Gegenstände doppelt sehen, während diejenigen, die sich auf das stereoskopische Sehen zweier Bilder einüben, selbst sehr abweichende Bilder in der Vorstellung räumlich vereinigen. Die experimentelle Bestimmung dieser Verhältnisse würde wegen der subjectiven Verschiedenheiten ihre grofse Schwierigkeit haben.

In wiefern diese Anschauung zulässig ist, mögen Andere entscheiden. Sie hängt wesentlich zusammen mit einer von Wheatstone am Schlufs der oben erwähnten Arbeit gemachten Bemerkung über die Bedeutung des Horopters und mit den von Johannes Müller und Meifsner ausgesprochenen Ansichten über das stereoskopische Sehen.

8.

Diese Anschauung gewährt uns auch die Erklärung, weshalb wir in dem am Schlusse des dritten Paragraphen berechneten Falle beim Experimente nur den Kreis sahen, nicht aber den Kegelschnitt in der Ebene senkrecht gegen die Grundlinie, die durch die z Axe geht ($x=0$). Denken wir uns (Fig. 5 Taf. VIII), man sähe mit dem Auge A nur die Strahlen von a und α mit dem zweiten Auge B nur die Strahlen von b und β (so dafs die Reihenfolge der Punkte wäre a, b, α, β); so fragt es sich, werden wir, wenn wir mit *beiden* Augen sehn, die räumliche Vorstellung der Punkte ab

und $\alpha\beta$ oder die der Punkte $a\beta$ und αb haben? Es ist nun aber klar, dafs wenn wir den Punkt αb fixiren, die Strahlen a und β auf sehr verschiedene Netzhautstellen (auch nach der Meifsner'schen und der Recklinghausen'schen Theorie) treffen würden, so dafs sie sich nicht vereinigen würden; und wenn selbst in $a\beta$ und αb Punkte wären, so würde man sie doch nie zugleich stereoskopisch sehen können. Fixirt man dagegen ab, so fallen α und β auf nicht allzu verschiedene Stellen der beiden Netzhäute, und werden leicht körperlich gesehen. Diefs ist der Grund weshalb man die beiden letztern sieht. Man wird sich nun durch die Anschauung leicht überzeugen, dafs man aus dem nämlichen Grunde nicht den erwähnten Kegelschnitt sieht, sondern den Kreis; weil, wenn man einen Punkt des stereoskopisch gesehenen Kreises fixirt, die Bilder entsprechender Punkte der beiden Kreise auf Stellen der Netzhaut fallen, die viel näher der identischen Lage sind, als diefs beim Fixiren eines Punktes des anderen Kegelschnittes der Fall wäre; und wenn dieser Kegelschnitt selbst wirklich da wäre, so würde man ihn aus demselben Grunde nie völlig überblicken, und nie einen körperlichen Eindruck von ihm erhalten, sondern stets Doppelbilder sehen.

Das zuletzt Gesagte läfst sich vielleicht noch besser veranschaulichen durch den in Fig. 6 Taf. VIII dargestellten sehr speciellen Fall. Es ist der Fall, wo die Lichtstrahlen parallel der Drehungsaxe z sind und diese die Grundlinie AB, die Verbindungslinie der Mittelpunkte beider Augen im Halbirungspunkte M senkrecht durchschneidet. Die Nadel dreht sich um O senkrecht zur z Axe. Das Auge A sieht den perspectivisch gezeichneten Kreis EGO; das Auge B den Kreis LHO, die congruent sind und in O die x Axe zur gemeinschaftlichen Tangente haben. Die beiden durch die Reflexionsstrahlen erzeugten Kegel sind congruent, der Lage nach symmetrisch und zwar stehen die Kanten AE und BE' senkrecht auf den Grundkreisen. Die Durchschnitte beider Kegel sind die Parabel OKN in der Ebene senkrecht gegen AB und der Kreis CDC' in der Ebene parallel der Drehungsebene. Hätte man nun z. B. den Punkt O der Pa-

rabel fixirt; so müfste man um z. B. den Punkt *K* zu sehen, die Strahlen *AG* und *BL* vereinigen, die offenbar auf sehr verschiedene Netzhautstellen fallen (da ja die Netzhautbilder in kleiner Dimension und umgekehrt den Objecten fast entsprechen [1]). Fixirt man dagegen einen Punkt des Kreises z. B. *C*, so werden die Strahlen *AG* und *BH*, die sich im Punkte *D* durchschneiden, auf sehr wenig verschiedene Netzhautstellen fallen, da ja die Bogen *EG* und *OH*, in diesem speciellem Falle sogar ganz gleich sind, und also auch die

1) Das hier Besprochene scheint im Widerspruche mit einem, mir erst nach der Beendigung dieser Arbeit bekannt gewordenen Aufsatze von W. B. Roger's (*American Journal, Vol. XX et XXI*, 1855 und 1856) zu stehen, in welchem eine sehr gründliche Untersuchung über die verschiedenartigsten stereoskopischen Zeichnungen, welche mit Hülfe eines einfachen und zweckmäfsigen Stereoskops angestellt wurde, mitgetheilt wird. Bei der Besprechung verschiedener stereoskopischer Zeichnungen wird auch angeführt (Bd. XXI, S 176 ff.); dafs zwei gleiche Kreisbogen die gegen einander convex)(oder concav stehen () sich stereoskopisch zu einem hyperbolischen Bogen vereinigen; also ein Fall, der analog wäre dem, dafs man im obigen Experiment die Parabel (Ellipse oder Hyperbel) sehe. Diefs ist im Allgemeinen richtig; jedoch nur wenn die Bogen nicht allzu grofs (dem Winkel nach) sind; da schon bei Bogen von einigermafsen grofser Krümmung das Experiment auf stereoskopisches Sehen sehr geübte Augen erfordert, und auch für diese selbst mit grofser Anstrengung verbunden ist. Zwei volle Kreise scheinen sich aber niemals, soweit die Experimente vorliegen, in dieser Art zu vereinigen, und es steht demnach fest, dafs, wenn die Seele die Wahl hat, die Eindrücke in der Vorstellung auf verschiedene Weisen zu einen, sie diejenige Anordnung *vorzieht*, die die Eindrücke auf *verwandtere Netzhautstellen* zu einer räumlichen Vorstellung verbindet. Wenn deshalb dieses Factum der obigen Bemerkung die völlige Allgemeinheit abspricht, so scheint doch auch diefs für das *allgemeine* Princip zu sprechen, dafs es schwer ist, zwei Bilder, die auf zu verschiedenen Netzhautstellen sich bilden, in einer räumlichen Vorstellung zu vereinigen; zumal wenn das erwähnte Experiment von Rogers eine gröfsere Anstrengung zu erfordern scheint als die meisten andern stereoskopischen Versuche.

Dafs übrigens bei zusammengesetztern stereoskopischen Bildern meistens von vornherein nur eine körperliche Vereinigung erwartet werden darf, (wenn man nicht etwa mit dem rechten Auge das linke Bild fixirt und umgekehrt) braucht kaum angedeutet zu werden, da die Anschauung es von selbst ergiebt.

Netzhautbilder fast ganz übereinstimmen werden. Bei complicirteren Fällen wird die geometrische Uebereinstimmung nicht mit gleicher Annäherung richtig seyn; aber man wird sich leicht überzeugen, dafs in jedem Falle die Strahlen, die sich zu einem Punkte des Kreises vereinigen, auf viel verwandtere Punkte fallen, als die zum andern Kegelschnitt gehörigen. Und wenn auch bei irgend einer Stellung des Apparats und der Augen die Durchschnitte nicht mehr Kreise und Kegelschnitte sind, so wird uns eine ähnliche Betrachtung doch stets in den Stand setzen, unter den Durchschnitten der beiden Kegel denjenigen zu bestimmen, den wir als stereoskopisches Bild sehen [1]).

V. *Ueber die specifische Wärme des Wasserdampfes; von Dr. J. Stefan.*

Gesättigten Wasserdampf von der Temperatur T kann man auf zweierlei Weise erhalten. Man kann Wasser von $0°$ bis $T°$ erwärmen und es durch weitere Zufuhr von Wärme in gesättigten Dampf von $T°$ verwandeln. Oder man erwärmt das Wasser nur bis zu einer Temperatur t, verwandelt es durch weitere Zufuhr von Wärme in gesättigten Dampf von $t°$, erhitzt diesen bei constantem Volumen bis zu einer Temperatur θ, so dafs dieser überhitzte Dampf durch nachherige Compression die Temperatur T und zugleich die Dichte des für diese Temperatur gesättigten Dampfes erhält.

Ist c die specifische Wärme des Wassers, L dessen

1) Die Fig. 2 Taf. VIII veranschaulicht auch die Nothwendigkeit, dafs die gleichzeitig gesehenen Strahlen gegen einander windschief liegen. Während z. B. das Auge B den Punkt H sieht, d. h. während die Nadel durch OH geht, sieht das Auge A den Punkt H', der auch auf der Linie OH liegt, es ist aber klar, dafs AH' und BH windschief sind.

Verdampfungswärme bei T^0, so braucht man beim ersten Processe die Wärmemenge

$$\int_0^T c\,dt + L$$

vorausgesetzt, dafs man mit einer Gewichtseinheit Wasser operire. Von dieser Wärmemenge wurde ein Theil auf Verrichtung äufserer Arbeit verwendet. Bezeichnet man mit σ das specifische Gewicht des Dampfes bei T^0, mit s das specifische Gewicht des Wassers, ist ferner p der Druck des gesättigten Dampfes von T^0 auf die Flächeneinheit, so ist die geleistete Arbeit

$$p\left(\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{s}\right)$$

wenn man auf die äufsere Arbeit, die in Folge der Ausdehnung des Wassers zu leisten ist, keine Rücksickt nimmt. Ist A das Wärmeaequivalent der Arbeitseinheit, so ist auf die zu leistende Arbeit die Wärmemenge

$$Ap\left(\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{s}\right),$$

verbraucht worden. Die blofs zu den inneren Veränderungen verwendete Wärmemenge ist daher

$$\int_0^T c\,\partial t + L - Ap\left(\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{s}\right) = Q \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Ist γ die specifische Wärme des Dampfes bei constantem Volumen, l die Verdampfungswärme des Wassers bei t^0, so verbraucht man beim zweiten Processe die Wärmemenge

$$\int_0^t c\,\partial t + l + \int_t^\theta \gamma\,\partial t.$$

Von dieser wurde ein Theil auf äufsere Arbeit verwendet. Ist σ_1 das specifische Gewicht des gesättigten Dampfes von t^0, und p_1 dessen Druck auf die Flächeneinheit, so ist die geleistete äufsere Arbeit

$$p_1\left(\frac{1}{\sigma_1} - \frac{1}{s}\right)$$

und die darauf verwendete Wärmemenge

$$Ap_1\left(\frac{1}{\sigma_1}-\frac{1}{s}\right).$$

Aufserdem wurde aber während der Compression negative Arbeit verrichtet; ihr Wärmewerth entspricht der Temperaturerhöhung des Dampfes von θ bis T^0, ist also

$$\int_\theta^T \gamma\partial t,$$

somit ist die beim zweiten Processe auf die Aenderung des inneren Zustandes verwendete Wärmemenge

$$\int_0^t c\partial t+l+\int_t^\theta \gamma\partial t+\int_\theta^T \gamma\partial t-Ap_1\left(\frac{1}{\sigma_1}-\frac{1}{s}\right)=Q_1 \quad (2).$$

Setzt man nun $Q=Q_1$, so folgt

$$\int_0^T c\partial t+L-Ap\left(\frac{1}{\sigma}-\frac{1}{s}\right)=\int_0^t c\partial t+l+\int_t^T \gamma\partial t$$
$$-Ap_1\left(\frac{1}{\sigma_1}-\frac{1}{s}\right).$$

Differenzirt man diese Gleichung nach t und bemerkt, dafs T, L, p, σ, A Constanten sind und auch s als solche betrachtet wird, so folgt

$$o=c+\frac{\partial l}{\partial t}-\gamma-A\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{p_1}{\sigma_1}-\frac{p_1}{s}\right)$$

und wenn man $\frac{1}{s}$ gegen $\frac{1}{\sigma_1}$ vernachlässigt

$$\gamma=c+\frac{\partial l}{\partial t}-A\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{p_1}{\sigma_1}\right) \quad \ldots\ldots \quad (3).$$

Nach Regnault ist $ct+l=606{,}5+0{,}305\,t$ folglich

$$c+\frac{\partial l}{\partial t}=0{,}305$$

und demnach

$$\gamma=0{,}305-A\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{p_1}{\sigma_1}\right) \quad \ldots\ldots \quad (4).$$

Unter der Voraussetzung, dafs überhitzter Dampf dem Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac folge, ist

$$\frac{p_1}{\sigma_1} = \frac{p_0}{\sigma_0}(1+\alpha t), \quad \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{p_1}{\sigma_1}\right) = \frac{p_0\alpha}{\sigma_0},$$

wenn p_0 und σ_0 Druck und specifisches Gewicht des gesättigten Dampfes bei 0° bedeuten und α der Ausdehnungscoëfficient des Dampfes ist. Sodann ist

$$\gamma = 0{,}305 - A\frac{p_0\alpha}{\sigma_0}.$$

Nimmt man das Kilogramm und das Meter zu Einheiten des Gewichtes und der Länge und setzt

$$\frac{1}{A} = 424{,}5, \; p_0 = 10333\frac{4{,}6}{760}, \; \sigma_0 = 0{,}0048, \; \alpha = 0{,}00366,$$

so folgt daraus

$$A\frac{p_0\alpha}{\sigma_0} = 0{,}11239,$$

somit $\gamma = 0{,}193$, während Rankine auf eine mir nicht bekannte Weise $\gamma = 0{,}1924$ [1]) fand, und Zeuner in seiner mechanischen Theorie der Wärme zur selben Zahl gelangt. Unter der Voraussetzung, dafs der Wasserdampf dem Gesetze von Gay-Lussac und Mariotte folge, würde dann zugleich für die specifische Wärme bei constantem Drucke die Zahl 0,305 folgen.

Denselben Werth, welcher für die specifische Wärme des Wasserdampfes bei constantem Volumen gefunden wurde, erhält man auch für diejenige Wärmemenge, welche bei der Erwärmung des Wassers um 1° blofs zur Temperaturerhöhung, und zu keinerlei Leistung von innerer oder äufserer Arbeit verwendet wird, und zwar gelangt man zu diesem Resultate auf folgende Weise.

Ist Q diejenige Wärmemenge, um welche die Gewichtseinheit gesättigten Dampfes von t^0 mehr Wärme enthält, als die des Wassers bei 0°, c wieder die gewöhnliche specifische Wärme des Wassers, l dessen Verdampfungswärme bei t^0, so ist

$$Q = \int_0^t c\,\partial t + l \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

1) Pogg. Ann. Bd. LXXXI, S. 172.

Bezeichnet man mit J die innere Arbeit, welche bei der Temperaturerhöhung des Wassers von 0 bis t^0, mit H die innere Arbeit, welche bei der Umwandlung des Wassers von t^0 in Dampf geleistet werden mufs; ist ferner γ_1 derjenige Theil der specifischen Wärme des Wassers, welcher blofs auf die Erhöhung der Temperatur verwendet wird, so ist bei Vernachlässigung der äufseren Arbeit wegen der Ausdehnung des Wassers

$$Q = \int_0^t \gamma_1 \partial t + A(J+H) + A\frac{p}{\sigma} \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

wenn p und σ den Druck und das specifische Gewicht des gesättigten Wasserdampfes bei t^0 bedeuten. Nimmt man nun an, dafs bei Erwärmung des Wasserdampfes keine innere Arbeit geleistet werde, und dafs dann bei der Umwandlung von Wasser in Dampf eine bestimmte innere Arbeit verrichtet werden müsse, so ist $J+H$ von der Temperatur, bei welcher die Verdampfung geschieht, unabhängig, und die Differentiation der Gleichung (6) nach t giebt

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \gamma_1 + A\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{p}{\sigma}\right).$$

Nun ist nach (5)

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = c + \frac{\partial l}{\partial t},$$

somit

$$\gamma_1 = c + \frac{\partial l}{\partial t} - A\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{p}{\sigma}\right).$$

Also ist γ_1 durch dieselbe Formel bestimmt, durch welche γ gegeben ist. Wird die Gewichtseinheit Wasser um 1° erwärmt, so werden von der zugeführten Wärme 0,807 Wärmeeinheiten zur Leistung innerer Arbeit verbraucht, welche daher einen mechanischen Werth von 343 Kilogrammetern hat. Es ist nicht denkbar, dafs diese Arbeit in Ueberwindung der Cohäsion bestehe, da letztere die der Metalle um vieles übersteigen müfste. Im Gegentheil wird man sich die grofse Wärmecapacität des Wassers und die bedeutende Verdampfungswärme dadurch erklären, dafs man Aenderungen im Innern der Molecüle während des

Erwärmens annimmt, gleichsam Auflockerungen, während beim Verdampfen dieselben geradezu zerrissen werden. Letzteres ist um so mehr annehmbar, da bei vielen chemischen Verbindungen weniger Wärme entwickelt wird, als beim Niederschlage des Dampfes.

Wien am 29. März 1860.

VI. *Erwiderung auf einen Artikel von Clausius, nebst einer Bemerkung zur Erklärung der Erdwärme; von R. Hoppe.*

Im 105. Bd. dieser Annal. S. 239 hat Clausius durch die Abhandlung »über die mittlere Länge der Wege, welche bei der Molecularbewegung gasförmiger Körper von den einzelnen Molecülen zurückgelegt werden« auf die gegen seine Theorie der Molecularbewegungen erhobenen Einwände geantwortet. Einestheils ist die derselben zu Grunde liegende Hypothese durch nähere Bestimmung der den Atomen innewohnenden Kräfte weiter ausgebaut, und es sind dadurch diejenigen Einwände, welche auf einem Zweifel in Betreff der Ansicht des Verfassers beruhten, gehoben worden. Anderntheils hat sich durch die Berechnung der Weglänge der Molecüle ergeben, dafs die Langsamkeit, mit welcher Gase sich durchdringen, nicht gegen seine Annahme streitet. Andere Punkte, welche ich in meiner Abhandlung »über Bewegung und Beschaffenheit der Atome« (d. Ann. Bd. 104, S. 279) gegen seine Ansicht vorgebracht habe, sind unerledigt geblieben. Da Clausius dieselben, ohne auf das Wesentliche einzugehen, und zwar meist mit der Beschuldigung zurückweist, dafs ich Thatsachen unbeachtet gelassen oder ihm Ansichten irrig zugeschrieben hätte, so kann ich nicht umhin, erst zur Widerlegung jener Beschuldigungen auf das früher von ihm geäufserte zurückzukom-

men, ehe ich meine Einwände seinen neuen Erklärungen gegenüberstelle.

I. Zuerst bemerkt Clausius (S. 255) ich hätte, indem ich Eisenlohr's Behauptung, dafs eine Abstofsung der Luftmolecüle der Erfahrung widerspreche, in Zweifel zöge, die von demselben angeführte Thatsache unbeachtet gelassen, dafs bei der Ausdehnung eines permanenten Gases keine oder eine sehr kleine Arbeit gethan wird. Zu dieser Vermuthung habe ich ihm nicht den mindesten Grund gegeben. Er selbst folgert aus jener Thatsache nicht, dafs die Luftmolecüle keine abstofsende Kraft besitzen. Das aber war es, was Eisenlohr schlechthin und ohne Rücksicht auf gröfsern und kleinern Abstand behauptet hatte, und was ich nicht begründet fand, sondern dafs die Kräfte der Molecüle in ihren mittleren Entfernungen verschwindend klein und zwar Anziehungen sind. Das letztere habe ich bis jetzt nie bestritten, und habe an der betreffenden Stelle mit dem beigefügten Satze: »Hätte Eisenlohr seine Behauptung dahin beschränkt u. s. w.«, überdiefs jeden Zweifel darüber entfernt, wogegen mein Einwurf gerichtet war. Aufserdem scheint Clausius übersehen zu haben, dafs Eisenlohr die Nichtexistenz einer abstofsenden Kraft auf »eine einfache Thatsache der Erfahrung« zu stützen vorgiebt. So kann man doch nach meiner Ansicht einen Satz nicht nennen, der auf theoretischen Voraussetzungen beruht. Ich mufste, da sich Eisenlohr so ausdrückt, annehmen, dafs er directe Versuche kannte, woraus er Obiges folgerte. Hierauf bezog sich, was ich zunächst dagegen sagte. Ich habe ihn also nicht weniger, sondern mehr Thatsachen eingeräumt, als die, an welche Clausius hier erinnert.

Wenn Eisenlohr, wie es den Anschein hat, und wie es thatsächlich von anderen Seiten geschehen ist, Clausius Theorie in dem Sinne aufgefafst hat, als sey die Annahme von Molecularkräften zur Erklärung der Expansion überflüssig, und als würden jene Kräfte durch die Bewegung der Molecüle ersetzt: so glaube ich, dafs unter andern folgende Stelle Grund zu einem solchen Mifsverständnifs giebt.

In d. Ann. Bd. 100, S. 358 wird als dritte von einem ideellen Gase zu erfüllende Voraussetzung angegeben, dafs der Einflufs der Molecularkräfte verschwindend klein sey. Diefs wird näher dahin erläutert, dafs 1) ihre Intensität in den mittleren Entfernungen, 2) die Zeit, wo sich die Molecüle in den Sphären ihrer gegenseitigen Wirkung befinden, verschwindend klein sey. Was hier vorausgesetzt wird, sind offenbar nur die zwei genannten Punkte. Wie folgt aber aus diesen, dafs der Einflufs der Molecularkräfte überhaupt, denn eine specielle Beziehung wird nicht genannt, verschwindend klein sey? Was mit diesem viel umfassenden Ausdruck gesagt seyn soll, ist mir unverständlich. Jedenfalls ist dadurch der Deutung Raum gegeben, als sey die Kleinheit jenes Einflusses ohne Einschränkung und in jeder Beziehung mit *vorausgesetzt*; und dann müfste die Expansion der Gase auch ohne abstofsende Molecularkräfte möglich seyn. Dieselbe Auffassung wird auch an andern Stellen begünstigt, z. B. S. 354 wo es heifst: »Ich glaube, dafs durch diese Bewegung die Expansivkraft des Gases entsteht.« Nach bekannten mechanischen Principien erzeugt Bewegung nie Kraft, und die Wirkung der Kräfte ist vom Bewegungszustande der Massen stets unabhängig. Die Bewegung kann die Masse nur an den Ort ihrer Kraftäufserung bringen, welche an demselben Orte auch ohne Bewegung mit derselben Intensität hätte erfolgen müssen. Wenn also ein eingeschlossenes Gas Expansion zeigt, so müssen die Atome an der Gränze, seyen sie bewegt oder nicht, abstofsende Kräfte haben, deren Summe der Expansivwirkung gleich ist, und deren Intensität beim einzelnen Atom gerade nach Clausius Annahme besonders grofs seyn mufs, weil verhältnifsmäfsig wenig Atome betheiligt sind. Sollten demnach diese an sich bedeutenden Kräfte auf irgend einen besonderen Umstand ohne Einflufs seyn, so bedurfte es einer besonderen Begründung. Ein solches Verhalten läfst sich weder im Allgemeinen voraussetzen, noch aus der geringen Dauer der Kraftwirkung folgern.

2. Ferner sagt Clausius, dafs ich seine Ansicht falsch

aufgefafst hätte, indem ich die von ihm behauptete Ausgleichung zwischen den verschiedenen Bewegungsarten der Molecüle eine physische nannte, und der aus einer Wahrscheinlichkeitsrechnung hervorgehenden entgegensetzte. Ich hätte nämlich die allmähliche Ausgleichung so verstanden, als solle sie bei jedem einzelnen Molecül stattfinden. Dafs mir Clausius einen solchen Gedanken unterlegt, den ich nirgends geäufsert habe, kann wohl nur davon herrühren, dafs ihn der von mir hervorgehobene Unterschied zwischen der angestrebten und der dem Zufall unterworfenen Ausgleichung nicht deutlich ist. Die Stelle, auf welche sich meine Aeufserung bezog (S. 356) lautet: »Erst wenn alle Bewegungen, welche überhaupt entstehen können, ein gewisses von der Beschaffenheit der Molecüle abhängiges Verhältnifs zu einander haben, werden sie sich nicht weiter vermehren oder vermindern.« Nicht, dafs das Wort »durchschnittlich« weggelassen ist, hat mich zu meiner Entgegnung veranlafst, sondern die Behauptung, dafs das constante Verhältnifs, sey es in gröfsern oder kleinern Gasmengen, als ein wirkliches, nicht blofs wahrscheinliches erfolgen soll. Aus der vorausgehenden Betrachtung kann sich nichts weiter ergeben, als dafs gröfsere Abweichungen von dem bestimmten Verhältnifs weit seltener eintreten werden als kleinere, während sehr grofse immer möglich bleiben. Ein solches Ergebnifs würde zwar genügen, um eine Theorie mit einzelnen Beobachtungen in Einklang zu bringen; denn in diesen könnte zufällig die Abweichung sehr gering gewesen seyn. Allein einestheils müfste man die Abweichungen wenigstens nachträglich auf anderem Wege motiviren können, und diefs ist hier unmöglich, weil ein physischer Grund nicht existirt. Anderntheils sind es nicht blofs einzelne Beobachtungen, sondern anerkannte Gesetze, die ein wirkliches constantes Verhältnifs erfordern würden, an deren Stelle jedoch, so lange man an Clausius Hypothese festhalten will, für immer ein blofs wahrscheinliches Zutreffen gesetzt wird.

3. Ferner bestreitet Clausius, dafs er bewegte starre

Atome ohne Abstofsungskraft als möglich zugelassen habe, und rügt es, dafs ich ihm eine solche Ansicht zugeschrieben habe, ohne ein Citat anzuführen. Die betreffende Stelle, welche ich nicht näher bezeichnet habe, weil sie gleich im Anfang der vorher genannten Abhandlung (d. Ann. Bd. 100, S. 355) steht, lautet: »Selbst wenn man sich auf die Betrachtung der Massenatome allein beschränkt, und diese als absolut starr ansieht, so bleibt es doch noch möglich, dafs ein Molecül, welches aus mehreren Atomen besteht, nicht ebenfalls eine absolut starre Masse bildet, sondern dafs in ihm die einzelnen Atome innerhalb gewisser Gränzen beweglich sind, und daher gegen einander schwingen können.« Vorher geht die Erklärung, dafs der Verfasser die Ansicht Krönig's vollkommen theilt, und dieser hat ausdrücklich eine Abstofsungskraft der Atome, aufser der durch ihre Elasticität nach ihrem Zusammenstofs hervorgerufenen, von seiner Hypothese ausgeschlossen. Mit der Annahme starrer Atome fällt auch diese Elasticität weg, und die Atome können also weder vor noch bei ihrem Zusammenstofs ihre Bewegung auf einander übertragen. Auch im weiteren Verlaufe der Abhandlung finde ich keine Stelle, aus der deutlich zu ersehen wäre, dafs Clausius den Atomen eine Abstofsungskraft beilegte. Zwar ist öfters von Molecularkräften die Rede, die in grofser Nähe der Atome zur Wirksamkeit kommen. Deren Vorhandenseyn wird jedoch nur als Grund von Abweichungen und Unterschieden berücksichtigt, nie als Bedingung der gesammten Theorie gefordert, und es bleibt unentschieden, ob darunter Anziehungen zu verstehen sind. Ich glaube daher, dafs mich die anfänglich von Clausius erklärte Uebereinstimmung mit Krönig rechtfertigt, wenn ich ihm die Ansicht zugeschrieben habe, dafs die Atome in keinem noch so kleinen Abstande eine Abstofsung auf einander üben, oder doch zu üben brauchen.

4. Ferner erklärt Clausius, nachdem er durch Berechnung der mittlern Weglänge der Molecüle gezeigt hat, dafs die Langsamkeit der Diffusion der Gase mit seiner Annahme harmonirt, ohne allen weitern Nachweis auch meinen

Einwand für ungerechtfertigt, dafs die Langsamkeit der Wärmeleitung in der Luft derselben entgegensteht; gleich als ob die Wärmeleitung mit der Diffusion auf gleichen Bedingungen beruhte. Es ist jedoch leicht zu sehen, dafs der letztere Einwand gar nicht davon berührt wird, ob die Wege kurz oder lang sind. Stofsen sich nämlich zwei gleiche elastische Körper central, so tauschen sie ihre Geschwindigkeiten aus. Die Bewegung nach dem Stofse ist dieselbe, als wenn beide Körper ungehindert ihren Weg verfolgt hätten. Die Fälle, wo zwei sich treffende Molecüle ungleich sind, oder sich nicht central stofsen, bedingen offenbar keine Aenderung in der Gesammtwirkung. Wenn also in zwei aneinander gränzenden Räumen die Luftmolecüle verschiedene mittlere Geschwindigkeit hätten, so müfste die Ausgleichung augenblicklich erfolgen, d. h. in ebenso kurzer Zeit, als sie gebrauchten, um aus dem einen Raum in den andern, wenn er leer ist, zu treten. Ebenso schnell müfste sich in zwei angränzenden Lufträumen eine anfänglich verschiedene Temperatur ausgleichen. Dieser Umstand widerspricht aber im auffallendsten Maafse dem wirklichen Verhalten der Gase; denn es ist bekannt, dafs kalte und warme Luft längere Zeit neben einander bestehen können.

Von dem Vorstehenden sind es nur die Punkte 2 und 4, welche nach den neuern, in der anfangs citirten Schrift von Clausius gegebenen Erklärungen noch Einwände gegen dessen Ansicht enthalten. Der erstere betrifft keine Erscheinungen, die mit dieser Ansicht geradezu unvereinbar sind, wie eine solche im letztern hervortrat; es handelt sich hier vielmehr um eine Lücke, die unabänderlich in der Erklärung der Erscheinungen übrig bleiben mufs, wenn die Bewegung der Molecüle, wie es bei ihrem indifferenten Verhalten nicht anders seyn kann, gröfstentheils dem Zufall überlassen ist. Die Erklärung kann alsdann nicht über diejenigen Vorgänge hinausgehen, die durch rein summarische Wirkungen völlig bestimmt sind, sie wird unvermögend, sobald eine Wirkung durch die Verschiedenheit der Bewegung bedingt ist. So war es z. B. leicht, das Mariotte'-

sche Gesetz aus Krönig's Hypothese für den Fall abzuleiten, wo ein Gas ein Gefäfs gleichmäfsig erfüllt. Allein die Berechnung pafst nicht mehr, wenn verschiedene Dichtigkeit in demselben Raume stattfindet, wie in der freien Atmosphäre. Dafs hier dem Mariotte'schen Gesetze gemäfs die Dichtigkeit in geometrischer Progression für gleiche Höhenincremente abnimmt, ist auf Grund jener Hypothese gar nicht nothwendig, weil die Verschiedenheit der Dichtigkeit von der Vertheilung der lebendigen Kraft, nicht blofs von ihrer Summe abhängt. Um diefs zu sehen, braucht man nur anzunehmen, dafs die lebendige Kraft aller Atome vermehrt um das Aequivalent ihrer Höhe gleich sey — ein Zustand, dessen Fortdauer möglich ist — dann wird die gröfste Dichtigkeit da eintreten, wo die Verticalgeschwindigkeit am geringsten ist, das ist in der gröfsten Höhe, soweit noch alle Richtungen in der Bewegung der Molecüle gleich vertreten sind. Da sich hiernach eine völlig umgekehrte Anordnung der Dichtigkeit mit der Hypothese verträgt, so leuchtet ein, dafs noch unzählige andere Anordnungen möglich seyn würden, und die wirkliche nur ganz durch Zufall stattfände.

Ein noch deutlicheres Beispiel eines Vorgangs, der bei der in Rede stehenden Hypothese unerklärbar ist, bietet die Wellenbewegung, welche der Fortpflanzung des Schalles durch die Luft zu Grunde liegt. Ich erwähne dasselbe nur als hierher gehörig, da der betreffende Einwand schon von anderen Seiten erhoben worden ist.

Im Folgenden will ich, ohne eine Entscheidung für die eine oder andere Ansicht in Betreff der inneren Natur der Körper herbeizuführen oder vorauszusetzen, auf einen mit der mechanischen Wärmetheorie verknüpften Umstand hinweisen, der möglicherweise von Einflufs auf unsere cosmischen Ansichten werden kann. Man weifs, dafs die Temperatur von der Erdoberfläche nach innen zunimmt, weiter nach oben abnimmt. Es ist vielleicht bisher nie bezweifelt worden, dafs die Fortdauer eines solchen Zustandes einen beständigen Wärmestrom von innen nach aufsen erfordert. Da aber Wärme nur auf Kosten der Bewegung oder irgend

einer Spannung erzeugt werden kann, so ist eine unbegränzte Wärmeerzeugung im Innern der Erde undenkbar, und es bleibt daher nur übrig anzunehmen, wie es wohl gewöhnlich geschieht, daſs die Erde in einer beständigen Abkühlung begriffen ist.

Diese Schluſsfolge beruht jedoch auf einer Voraussetzung, welche durch die mechanische Wärmetheorie in Frage gestellt wird: nämlich auf der, daſs das Gleichgewicht der Wärme bei constanter Temperatur stattfindet, und daſs bei verschiedener Temperatur sich berührender Körper immer Wärme nach dem kältern hin übergeht.

Setzt man aber voraus, daſs die Wärme in der lebendigen Kraft eines Stoffes besteht, und daſs dieser Stoff, ganz oder theilweise, in höherm oder mindern Grade, von der Erde angezogen wird, was sich wenigstens noch nicht für unmöglich erklären läſst, so ist leicht zu ersehen, daſs die Erdanziehung auch auf die Wärme einen Einfluſs üben muſs, daſs also der Satz von der Temperatur in der verticalen Richtung eine Modification erleidet. Sofern nämlich ein bewegtes Atom nicht immer in gleicher Höhe bleibt, hängt die Veränderung seiner lebendigen Kraft zum Theil von seiner Schwere ab, und es kann den obern benachbarten Atomen im Allgemeinen keine ebenso groſse Geschwindigkeit mittheilen als den untern. Unter speciellen Umständen ist dieſs allerdings möglich. Wenn z. B. die bewegten Atome an unveränderliche Gleichgewichtslagen durch eine der Ausweichung proportionale elastische Kraft gebunden sind, so hört jeder Einfluſs der Schwere auf die Bewegung auf. Solchen einzelnen Fällen gegenüber giebt es jedoch wieder andere, in denen jener Einfluſs gröſser seyn würde, als er ohne unwahrscheinliche Consequenzen seyn kann; so daſs jedenfalls der wirkliche Werth innerhalb der Gränzen liegt, zwischen denen das Resultat der Berechnung variirt.

Ich betrachte zuerst den Fall, wo (wie **Krönig** in seiner Theorie der Gase annahm) jedes Atom sich unabhängig von allen andern bewegt. Soll sowohl in Bezug auf Dich-

tigkeit als auf Temperatur in den verschiedenen Höhenschichten eines Luftraums keine Aenderung eintreten, so mufs, so oft eine Masse A von der Höhe h bis $h+x$ steigt, eine ihr gleiche Masse von $h+x$ bis h sinken, und mit derselben Geschwindigkeit c in der Höhe h ankommen, mit welcher die erstere Masse dieselbe verliefs. Die lebendige Kraft betrug vor und nach der Bewegung $A\frac{c^2}{2}$ in der Höhe h und $A\left(\frac{c^2}{2}-gx\right)$ in der Höhe $h+x$. Da bei allen übrigen Lufttheilchen dasselbe stattfindet, so ist die lebendige Kraft der Masseneinheit in der Höhe $h+x$ um gx kleiner als in der Höhe h. Demnach nimmt die Temperatur im Gleichgewichtszustande der Wärme nach oben zu im einfachen Verhältnifs des Höhenunterschieds ab.

Ist b die Temperaturabnahme für jedes Meter der Höhe, beträgt die mittlere Geschwindigkeit der Luftatome an der Erdoberfläche bei 0° C., wie es die frühere Berechnung ergab, 609 Meter, ist die absolute Temperatur des Eispunkts $= 273°$, und $g = 9,806$, so verhält sich

$$\tfrac{1}{2} \cdot 609^2 : 9,806 = 273 : b,$$

woraus hervorgeht

$$b = 0,0144° \text{ C.}$$

Diese Zahl ist fast dreimal so grofs als die wirkliche Temperaturabnahme beträgt, da die Beobachtungen von d'Aubuisson, Gay-Lussac u. a. nahezu 0,005° C. ergeben, und würde sich mit denselben nur unter Annahme eines bedeutenden Wärmestromes, welcher der gewöhnlichen Ansicht entgegen aus dem Weltraum in die Erde ginge, in Einklang bringen lassen.

Der eben betrachtete Fall entspricht offenbar dem Maximum des Einflusses der Schwere, weil letzterer desto gröfser seyn mufs, je weiter sich die Bewegung der Atome erstreckt. Folgende zwei Fälle entgegengesetzter Art lassen sich noch unter vereinfachenden Annahmen leicht einer Berechnung unterwerfen: 1) wenn die Wirkungssphären der Atome klein genug sind, dafs sie in den mittlern Entfernungen

einander nicht erreichen; 2) wenn die Weite der Bewegung gegen die Entfernung der Atome verschwindend klein ist. In beiden Fällen betrachte ich nur eine verticale Reihe von Atomen, die sich vertical bewegen, und ihre Oscillationen gleichzeitig ausführen.

Im erstern Falle ist es nur nöthig den Vorgang beim Zusammentreffen zweier Atome m_1 und m_2 zu bestimmen. Es sey x die Höhe ihres Schwerpunkts, ξ ihr Abstand, m die Summe ihrer Massen; dann sind die Abscissen von m_1 und m_2 einzeln

$$x - \frac{m^2}{m}\xi;\quad x + \frac{m_1}{m}\xi,$$

und ihre Bewegungsgleichungen

$$x'' = -g;\quad \xi'' = mf(\xi) = mv'(\xi)$$

woraus

$$x'^2 = 2g(a-x);\quad \xi'^2 = c^2 + 2mv(\xi),$$

wo a die gröfste Höhe des Schwerpunkts, c die gegenseitig relative Geschwindigkeit der Atome an der Wirkungsgränze, und die Accente Differentialquotienten nach der Zeit bezeichnen. Aus diesen Gleichungen folgt, dafs in gleichen Zeiten vor und nach dem Stofse x und ξ gleiche, x' und ξ' entgegengesetzte Werthe haben. Es sey r das Minimum von ξ, s der Durchmesser der Wirkungssphäre, und $2t$ die Zeit, während welcher beide Atome in gegenseitiger Wirkung sind; dann ist an der Gränze der Wirkungssphäre

$\pm x' = gt;\ \mp \xi' = c,$

wo das obere Zeichen vor, das untere nach dem Stofse gilt. Demnach sind die lebendigen Kräfte der Masseneinheit beider Atome

$$\tfrac{1}{2}\left(x' - \frac{m_2}{m}\xi'\right)^2 = \tfrac{1}{2}\left(gt + \frac{m_2}{m}c\right)^2$$

$$\tfrac{1}{2}\left(x' + \frac{m_1}{m}\xi'\right)^2 = \tfrac{1}{2}\left(gt - \frac{m_1}{m}c\right)^2.$$

Ist ferner $l - s$ der Weg, den das obere Atom m_2 in indifferentem Zustande zu durchlaufen hat, bis es die Wirkungssphäre des nächst höheren erreicht, so verliert seine Masseneinheit auf diesem Wege eine lebendige Kraft gleich

$g(l-s)$; daher ist die lebendige Kraft der Masseneinheit von m_2 beim Eintritt in die Wirkungssphäre des nächst höhern Atoms um

$$D = g(l-s) + \tfrac{1}{2}\left(gt + \frac{m_2}{m}c\right)^2 - \tfrac{1}{2}\left(gt - \frac{m_1}{m}c\right)^2$$
$$= (l-s+ct) + \frac{m_2-m_1}{m_2+m_1}\frac{c^2}{2}$$

kleiner als die entsprechende von m_1. Sieht man von dem letzten Theile, der nur eine Unterbrechung der Regelmäfsigkeit bildet, und bei Gleichheit der Massen wegfällt, ab, so stimmt das Resultat mit dem des ersten Falles überein, nur ist das Höhenincrement l um die Gröfse $s - ct$ vermindert, welche der Wirkung des Stofses zuzuschreiben ist. Zu ihrer Bestimmung erhält man aus der für ξ'^2 aufgestellten Gleichung

$$ct = \int_r^s \frac{\partial \xi}{\sqrt{1 + \frac{2m}{c^2} v(\xi)}}.$$

Nimmt man an, dafs innerhalb der Wirkungssphäre die Abstofsung nie in Anziehung übergeht, dafs also $f(\xi)$ stets positiv ist, so wächst $v(\xi)$ mit ξ, und da $v(s) = 0$ ist, so ist $v(\xi) < 0$ für $\xi < s$; folglich

$$ct > \int_r^s \partial \xi = s - r$$

oder

$$s - ct < r.$$

Demnach ist die Beeinträchtigung des Einflusses der Schwere durch das Zusammenstofsen der Atome geringer als die Abkürzung der Wege bei Uebertragung der Bewegung von dem einen auf den andern. Der Weg l wird nämlich um das Stück r abgekürzt, insofern das Atom m_2 bereits um das Stück r höher steht als m_1, sobald es dessen Bewegung fortzusetzen anfängt. Die Differenz der lebendigen Kräfte aber beträgt mehr als $g(l-r)$. Die Weite der Oscillationen mufs also kleiner als $\frac{1}{3}$ des Abstands der

Atome seyn, wenn der gedachte Fall einige Wahrscheinlichkeit haben soll.

Als entgegengesetztes Extrem ist nun der Fall zu untersuchen, wo die Oscillationsweite gegen den Abstand der Atome sehr klein ist. In einer Reihe von $n+1$ Atomen, die durch die Indices $0, 1, 2 \ldots n$, von unten nach oben gezählt, unterschieden werden mögen, und deren erstes und letztes fest seyen, wirke jedes abstofsend nach beiden Seiten hin nur auf das nächstfolgende. Die Massen seyen alle einander gleich. Die Höhe des $k$ten Atoms sey im bewegungslosen Zustande $= kl - a_k$, in der Bewegung $= kl - a_k + x_k$, so dafs a_k die Senkung des Atoms infolge seiner Schwere bezeichnet, welche als gering betrachtet werden soll. Die Bewegungsgleichung lautet alsdann:

$$x''_k = -g + f(l - a_k + a_{k-1} + x_k - x_{k-1})$$
$$- f(l - a_{k+1} + a_k + x_{k+1} - x_k).$$

Nach Voraussetzung müssen alle x und x'' zugleich verschwinden, und man hat

$$g = f(l - a_k + a_{k-1}) - f(l - a_{k+1} + a_k)$$

oder mit Vernachlässigung der höhern Potenzen der Differenzen der a

$$g = f'(l)(a_{k+1} + a_{k-1} - 2a_k)$$

Die Auflösung dieser recurrirenden Gleichung, welcher noch die Endwerthe $a_0 = 0$, $a_n = 0$ beizufügen sind, ergiebt

$$a_k = k(n-k)\frac{g}{-2f'(l)}.$$

Ferner erhält man mit Vernachlässigung der höhern Potenzen der x

$$x''_k = f'(l - a_k + a_{k-1})(x_k - x_{k-1}) - f'(l - a_{k+1} + a_k)(x_{k+1} - x_k).$$

Da alle Atome gleichzeitig oscilliren sollen, so kann man setzen

$$x_k = b_k \sin \alpha t,$$

wodurch die Gleichung in folgende übergeht

$$-b_k \alpha^2 = f'(l - a_k + a_{k-1})(b_k - b_{k-1})$$
$$- f'(l - a_{k+1} + a_k)(b_{k+1} - b_k).$$

Es sey

$$a^2 = -f'(l) \cdot 2(1-\cos\varphi), \quad \varepsilon = \frac{gf''(l)}{2[f'(l)]^2}.$$

Substituirt man die Werthe der a, so kommt

$$b_{i+1} + b_{i-1} - 2b_i\cos\varphi = \varepsilon(n-2k+1)(b_i - b_{i-1}) \\ - \varepsilon(n-2k-1)(b_{i+1} - b_i) = \varepsilon L.$$

Diefs mit $\sin k\varphi$ multiplicirt giebt

$$[b_{i+1}\sin k\varphi - b_i\sin(k+1)\varphi] - [b_i\sin(k-1)\varphi - b_{i-1}\sin k\varphi] \\ = \varepsilon L\sin k\varphi.$$

Summirt man von $k=1$ an, so kommt mit Beachtung, dafs $b_0 = 0$ ist:

$$b_{i+1}\sin k\varphi - b_i\sin(k+1)\varphi = \varepsilon\Sigma L\sin k\varphi = \varepsilon M$$

oder

$$\frac{b_{i+1}}{\sin(k+1)\varphi} - \frac{b_i}{\sin k\varphi} = \frac{\varepsilon M}{\sin k\varphi\sin(k+1)\varphi} = \varepsilon N.$$

Summirt man nochmals, und setzt

$$b_1 = b\sin\varphi,$$

so kommt

$$\frac{b_i}{\sin k\varphi} - b = \varepsilon\Sigma N.$$

In erster Annäherung ist also

$$b_i = b\sin k\varphi.$$

Diesen Werth kann man, da höhere Potenzen von ε nicht berücksichtigt werden, in L einführen; dann kommt

$$L\sin k\varphi = b[(n-2k)(1-\cos\varphi)(1-\cos 2k\varphi) \\ + \tfrac{1}{2}\cos(2k-1)\varphi - \tfrac{1}{2}\cos(2k+1)\varphi]$$

und nach Summation

$$M = b\,\mathrm{tg}\frac{\varphi}{2}\Big[\frac{\sin k\varphi\sin(k+1)\varphi}{\sin\varphi} + k(n-k)\cos k\varphi\sin(k+1)\varphi \\ - (k+1)(n-k-1)\sin k\varphi\cos(k+1)\varphi\Big]$$

woraus

$$N = b\,\mathrm{tg}\frac{\varphi}{2}\Big[\frac{1}{\sin\varphi} + k(n-k)\cot k\varphi \\ - (k+1)(n-k-1)\cot(k+1)\varphi\Big]$$

und nach nochmaliger Summation

$$\Sigma N = b\,\mathrm{tg}\frac{\varphi}{2}\Big[\frac{k-1}{\sin\varphi} + (n-1)\cot\varphi - k(n-k)\cot k\varphi\Big]$$

demzufolge

$$b_k = b \sin k\varphi \Big[1 + \varepsilon \operatorname{tg} \tfrac{\varphi}{2} \Big(\frac{k-1}{\sin\varphi}$$
$$+ (n-1)\cot\varphi - k(n-k)\cot k\varphi\Big)\Big].$$

Da $b_n = 0$ ist, so mufs $n\varphi$ ein Vielfaches von π seyn, also

$$\varphi = \frac{\mu\pi}{n};\quad \alpha = 2\sqrt{-f'(l)} \sin\frac{\mu\pi}{2n}.$$

Die lebendige Kraft der Masseneinheit des $k$ten Atoms ist

$$\tfrac{1}{2}x'^2_k = \tfrac{1}{2}b_k^2\,\alpha^2\cos^2\alpha t$$

ihr mittlerer Werth der Zeit nach

$$= \tfrac{1}{4}b_k^2\,\alpha^2 = -f'(l)\,b^2 \sin^2\frac{\varphi}{2}\sin^2 k\varphi \times$$
$$\Big[1 + 2\varepsilon\operatorname{tg}\frac{\varphi}{2}\Big(\frac{k-1}{\sin\varphi} + (n-1)\cot\varphi - k(n-k)\cot k\varphi\Big)\Big].$$

Nimmt man an, dafs in einer Menge verticaler Reihen von Atomen alle Werthe von μ gleich oft vorkommen, und berechnet den mittlern Werth des letzten Ausdrucks durch Integration nach φ zwischen den Gränzen einer Periode, so ergiebt sich die Gröfse

$$-\tfrac{1}{4}b^2 f'(l)[1 - 2(k-1)(2n-2k-1)\varepsilon].$$

Die lebendige Kraft wächst also von der Mitte nach beiden Enden hin.

Nur der unterste Theil dieser Atomenreihen läfst sich als in gleichem Falle mit der untern Schicht der Atmosphäre betrachten. Vernachlässigt man demgemäfs k gegen n, so wird der obige Ausdruck

$$= -\tfrac{1}{4}b^2 f'(l)(1 - 4kn\varepsilon)$$

und zeigt eine der Höhe proportionale Abnahme der lebendigen Kraft oder der Temperatur an. Um den Coëfficienten der Abnahme $4n\varepsilon$ näher zu bestimmen, kann man annehmen, dafs in den engen Gränzen der Bewegung die Abstofsung einer Potenz der Entfernung proportional sey, dafs also

$$f(l) = c\,l^{-r}$$

sey; dann wird

$$\varepsilon = \frac{g}{2c}\,\frac{r+1}{r}\,l^r.$$

Ist die mittlere Geschwindigkeit 609^m, so ist

$$609^2 = -\tfrac{1}{2} f'(l) b^2 = \tfrac{1}{2} c r b^2 l^{-r},$$

daher

$$4\varepsilon = \frac{g(r+1)b^2}{609^2} = \frac{(r+1)b^2}{37822}.$$

Ferner ist nl, oder die Höhe der gleichdichten Atmosphäre, für 0° C. nahezu $= 8000$; daher beträgt die Temperaturabnahme für jedes Meter der Höhe

$$\frac{4n\varepsilon}{l} = \frac{8000\,(r+1)b^2}{37822\,l^2} = \frac{r+1}{4{,}73}\left(\frac{b}{l}\right)^2$$

und ist demnach unter den hier gemachten Voraussetzungen dem Quadrat der Oscillationsweite durch den Abstand der Atome gemessen und einfach der Erdanziehung proportional.

Durch die vorstehende Betrachtung ist nur soviel erwiesen, dafs aus der Verschiedenheit der Temperatur in den verschiedenen Höhen und Tiefen nicht ohne Weiteres auf einen Wärmestrom geschlossen werden kann. Wäre ein solcher direct und quantitativ ermittelt, so liefsen sich daraus Schlüsse auf die innere Beschaffenheit der Stoffe machen.

VII. *Ueber künstlichen Boracit; von W. Heintz.*

Nachdem durch die neueren Arbeiten über den Boracit von H. Rose[1]), Ludwig[2]), Potyka[3]) und mir[4]) die Zusammensetzung dieses Minerals vollkommen festgestellt und namentlich dargethan worden ist, dafs er Chlormagnesium enthält, war es von Interesse, Versuche anzustellen, dieses Mineral künstlich zu erzeugen. Solcher Versuche sind auf meine Veranlassung mehrere in dem hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt worden, die schliefslich zur Auffindung der dazu dienlichen Methode geführt haben.

Zunächst erwartete ich, der Boracit werde sich auf nassem Wege bilden lassen, da seine Lagerstätte im Gyps darauf hindeutet, dafs der in der Natur vorkommende auf nassem Wege gebildet ist. Allein trotz vielfacher Abänderung der Versuche ihn durch doppelte Wahlverwandtschaft zu erzeugen, gelang es durchaus nicht, auch nur Spuren davon zu erhalten. In den allermeisten Fällen wurden, wenn überhaupt eine borsaure Verbindung krystallisirte, die Krystalle gebildet, welche von Wöhler[5]) entdeckt und der empirischen Formel $5BO^3 + 2MgO + NaO + 30HO$ gemäfs zusammengesetzt sind.

Die Untersuchung von Potyka lehrt, dafs der Wassergehalt des Boracits um so gröfser ist, je mehr die Krystalle verwittert erscheinen. Die ganz klaren Krystalle sind vollkommen frei davon. Potyka schliefst also, dafs der Boracit durch Aufnahme von Wasser mit der Zeit in Stasfurtit übergehe. Ist diefs der Fall, so kann die Ansicht, der Boracit habe sich bei der Temperatur unserer Atmosphäre

1) Monatsbericht der Akademie der Wissenschaften 1858 (Sitzung vom 16. December.

2) Archiv der Pharm. Bd. 97, 1859, Februar und Bd. 98, 1859 Mai.

3) Diese Ann. Bd. 107, S. 433.

4) Zeitschrift für d. gesammten Naturwissenschaften 1859 Januar S. 1 u. Februar S. 105.

5) Diese Annalen Bd. 28, S. 526.*

aus einer wäfsrigen Lösung abgesetzt, füglich nicht mehr fest gehalten werden. Deshalb lag der Gedanke nahe, es möchte gelingen, ihn unter geeigneten Umständen in der Glühhitze zu erzeugen. Versuche, die deshalb Hr. Stud. phil. G. E. Richter auf meine Veranlassung in dem hiesigen Universitätslaboratorium anstellte, haben wirklich zu dem gehofften Resultat geführt. Sie sollen in dem Folgenden beschrieben werden.

Hr. Richter suchte zunächst durch Glühen des Rückstandes, welcher beim Verdampfen einer Mischung von zwei Theilen gebrannter Magnesia mit einer wäfsrigen Lösung von sechs Theilen Chlorammonium zurückblieb, wasserfreies Chlormagnesium darzustellen, was auch gelang. Dieses Chlormagnesium wurde mit Boraxglas gemischt, in einem heifsen eisernen Mörser zu Pulver gestofsen, welchem Gemisch noch etwas Chlorammonium hinzugesetzt wurde, um die Bildung von Magnesiumoxyd beim Glühen zu verhindern, da die Mischung bei dem Pulverisiren nicht vor der Feuchtigkeit der Luft geschützt werden konnte.

Das Ganze wurde nun in einen Platintiegel eingetragen, welcher in einen mit gebrannter Magnesia ausgefütterten hessischen Tiegel und dieser seinerseits in einen Windofen gesetzt wurde, in welchem er anhaltend lebhafter Rothglühhitze ausgesetzt wurde. Darauf wurden alle Zuglöcher, während der Ofen noch voll glühender Kohlen war, mit heifser Asche verstopft, um eine möglichst langsame Abkühlung der geschmolzenen Masse zu erzielen.

Nach völligem Erkalten fanden sich am Deckel des Platintiegels Krystalle mit deutlich spiegelnden Flächen, die unter dem Mikroskop als reguläre Octaëder erschienen, und im Wasser und selbst in Salzsäure nicht löslich waren. Sie besafsen also die Eigenschaften des Boracits. Durch die Analyse konnte die Vermuthung, dafs sie auch die Zusammensetzung dieses Minerals besitzen, nicht zur Gewifsheit erhoben werden, da nur äufserst wenige Krystalle auf diese Weise erhalten worden waren.

Die im Platintiegel enthaltene geschmolzene Masse wurde

vielfach mit Wasser behandelt und dann das darin nicht lösliche im fein vertheilten Zustande ebenfalls mikroskopisch untersucht. Auch hier zeigten sich theilweise reguläre Octaëder, doch bestand der gröfste Theil dieses Pulvers aus prismatischen Krystallen. Das lange Zeit mit Wasser behandelte Pulver wurde nun, um die prismatischen Krystalle zu entfernen, in verdünnte Salzsäure und dann auf ein Filtrum gebracht, worauf es so lange mit Wasser ausgewaschen wurde, bis das Waschwasser kein Chlor mehr enthielt. Von dem Rückstande auf dem Filtrum wurde die qualitative Analyse gemacht, wobei Borsäure, Magnesia, Spuren von Natron und nur ganz geringe Mengen von Chlor gefunden wurden, welcher Umstand darauf hindeutet, dafs wenn überhaupt doch nur äufserst wenig Boracit gebildet seyn konnte. Auf dem eingeschlagenen Wege wurde also kein günstiges Resultat erhalten.

Deshalb rieth ich Hrn. Richter eine gröfsere Masse Lösungsmittel in Form einer geschmolzenen Chloralkaliverbindung bei einem nächsten Versuch anzuwenden. Zu dem Ende wurden vier Loth gebrannte Magnesia in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit einer Lösung von sechzehn Loth Chlorammonium und acht und zwanzig Loth Chlornatrium gemischt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdunstet und in einem Platintiegel geschmolzen. Die erstarrte Masse wurde in einem gut verschliefsbaren Glase aufbewahrt. Ein Theil derselben wurde mit wasserfreier Borsäure gemischt und in einem Platintiegel, der in einen hessischen gestellt war, geschmolzen. Beim Auslaugen der geschmolzenen Masse mit Wasser hinterblieben nur prismatische Krystalle. Solche von regulärer Form konnten darin nicht entdeckt werden.

Zu einem anderen Versuch wurden 200 Grm. des Gemischs von Chlornatrium und Chlormagnesium mit 5 Grm. der Verbindung von Magnesia und Borsäure, die aus einer kochenden Mischung von schwefelsaurer Magnesia und Borax unter Zusatz von kohlensaurem Natron bis zu nur schwach saurer Reaction gefällt wird (die angewendete

Verbindung enthielt 87 Proc. Magnesia) und mit 10 Grm. wasserfreier, fein gepulverter Borsäure gemischt und in einem Platintiegel geschmolzen. Die sehr allmählich erkaltete Schmelze wurde zerrieben und ein Theil mit verdünnter kalter Salzsäure behandelt, wobei sich nicht Alles auflöste. Es blieben viele kleine, leicht durch glänzende Flächen erkennbare Krystalle zurück. Unter dem Mikroskop betrachtet, liefsen sich zwei Arten von Krystallen unterscheiden. Die eine hatte prismatische Form, während die andere dem regulären System angehörte. Namentlich wurden Octaëder und Tetraëder erkannt. Weitere Versuche ergaben, dafs die prismatischen Krystalle sich langsam in kalter concentrirter Salzsäure auflösten, während die regulären, wenn auch etwas angegriffen, zurückblieben. Dieser Umstand gab ein Mittel an die Hand, die letzteren von den ersteren zu befreien. Nach mehrtägiger Einwirkung der Salzsäure war die Scheidung vollkommen, wie die mikroskopische Untersuchung nachwies.

Die regulären Krystalle wurden hierauf so lange mit destillirtem Wasser ausgesüfst, bis das Filtrat frei von Chlor war. Die zuerst an der Luft, dann bei 100° C. getrockneten Krystalle erleiden bei schwachem Glühen keinen Gewichtsverlust. In Masse haben sie das Ansehen eines feinen Pulvers. Sie erscheinen wie feiner Sand. Erhitzt man dieselben auf einer Glasplatte, so nimmt das Pulver ein gröberes Ansehen an. Seine Theilchen hängen sich an einander und an der Glasplatte fest, so dafs sie bei verticaler Lage der Glasplatte sogar daran hängen bleiben. Beim Erkalten fallen sie dann in Klumpen ab. Eclatanter ist diese Erscheinung auf einem Platinblech, namentlich, wenn man die erhitzten Krystalle auf ein grofses, kaltes Platinblech schüttet. Sie scheinen während der Erhitzung gleichsam wie befeuchtet und wie wenn sie an einander klebten. Fährt man mit einem Glasstabe durch die erkaltenden Krystalle hindurch, so ballen sie sich zu beiden Seiten und vor der Spitze des Glasstabes zusammen und lassen sich in Massen fortschieben. Nach völligem Erkalten ist diese

Eigenschaft verschwunden. Diese Erscheinung ist offenbar eine Folge der durch die Wärme hervorgebrachten Pyro-Elektricität der Krystalle. Sie verhalten sich genau so, wie sich bei den Versuchen von Brewster [1]) das Pulver des Turmalins verhielt.

Bei der qualitativen Analyse fand sich in diesen Krystallen Magnesia, Borsäure und Chlor. Natron war nicht vorhanden. Die quantitative Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dafs das schwach geglühte Pulver mit reinem trocknen kohlensauren Natron geschmolzen, die Masse in Wasser aufgeweicht und dann mit salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure versetzt und erhitzt wurde. Das Chlorsilber wurde dann abfiltrirt und nach Entfernung des überschüssig zugesetzten Silbers durch Salzsäure die Magnesia durch Ammoniak und phosphorsaures Natron gefällt.

Auf diese Weise erhielt Hr. Richter unter Anwendung aller nothwendigen Vorsichtsmafsregeln folgende Zahlen:

I. 0,3085 Grm. lieferten 0,1086 Grm. Chlorsilber und 0,2641 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,02685 Grm. oder 8,70 Proc. Chlor und 0,09517 Grm. oder 30,85 Proc. Magnesia.

II. 0,2345 Grm. gaben 0,080 Grm. Chlorsilber und 0,2013 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,01978 Grm. oder 8,44 Proc. Chlor und 0,07254 Grm. oder 30,93 Proc. Magnesia.

Diese regulären Krystalle besitzen also die Zusammensetzung des Boracits, wie folgende Tabelle zeigt:

	I.	II.	berechnet.	
Chlormagnesium	11,64	11,29	10,63	Cl Mg
Magnesia	25,95	26,18	26,86	6 Mg O
Borsäure	62,41	62,53	62,51	$8 BO^3$
	100.	100.	100.	

Zwar ist die Menge des gefundenen Chlors etwas gröfser, als die Formel verlangt, die der Magnesia aber etwas geringer. Allein vergleicht man die bei den Analysen des natürlichen Boracits gefundenen Zahlen (siehe die oben ci-

1) Diese Ann. Bd. 2, S. 303*.

tirten Arbeiten) mit den für seine Zusammensetzung nach der Formel berechneten, so findet sich durchgehend dieselbe Differenz. An der Identität der erzeugten Krystalle mit dem Boracit kann daher nicht gezweifelt werden, worauf schon ihre physikalischen Eigenschaften hingedeutet hatten.

Um die Zusammensetzung der nadelförmigen Krystalle, die zugleich mit den regulären sich bilden und in kalter concentrirter Salzsäure löslich sind, zu ermitteln, machte Hr. Richter einen neuen Versuch zur Darstellung derselben. Von jener Mischung von Chlormagnesium und Chlornatrium, deren Darstellung oben erwähnt ist, wurde ein Theil mit einer entsprechenden Menge gebrannter Magnesia und wasserfreier Borsäure in dem Verhältnifs von drei Atomen zu vier Atomen gemischt, wie früher zusammengeschmolzen und sehr langsamer Erkaltung überlassen.

Der Schmelzkuchen wurde hierauf lange Zeit mit Wasser in Berührung gelassen und dann der nicht aufgelöste Theil durch Umrühren und Drücken mit einem Glasstabe zerkleinert. Beim Umrühren erhielt sich ein Theil desselben längere Zeit aufgeschlämmt, während ein anderer sich schnell zu Boden senkte. Die Untersuchung zeigte, dafs in jenem leichtern, aufgeschlämmten Theile vorzugsweise die nadelförmigen Krystalle enthalten waren, während der schwerere sich schnell zu Boden senkende Theil zumeist aus regulären Krystallen bestand. Dieser Umstand machte eine annähernde Trennung beider Theile leicht möglich. Da die prismatischen Krystalle wieder aus leichteren und schwereren zu bestehen schienen, so versuchte Hr. Richter auch diese nach Möglichkeit zu trennen. Den schwereren, regulären Krystallen waren noch immer nadelförmige beigemengt. Sie wurden deshalb wiederum durch Behandlung mit concentrirter kalter Salzsäure gereinigt.

Zuerst führte Hr. Richter noch eine Analyse des von Neuem dargestellten Boracits aus, wandte aber die Vorsicht an, ihn zuvor in einem Agatmörser aufs Feinste zu schlämmen, um das innerhalb der Krystalle etwa eingeschlossene Chlormagnesium durch Waschen mit Wasser entfernen zu

können. Das gewaschene Pulver wurde dann in derselben Weise, wie früher die Krystalle, analysirt wobei folgende Zahlen erhalten wurden.

0,675 Grm. derselben lieferten 0,2273 Grm. Chlorsilber, d. h. 0,0562 Grm. oder 8,33 Proc. Chlor. Aus 0,148 Grm. derselben wurden 0,1277 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,04602 Grm. oder 31,10 Proc. Magnesia, erhalten.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung des künstlichen Boracits:

	gefunden.	berechnet.	
Chlormagnesium	11,14	10,63	ClMg
Magnesia	26,41	26,86	6MgO
Borsäure	62,45	62,51	$8BO^3$
	100.	100.	

Diese Resultate lehren, daſs wirklich die Zusammensetzung des geschlämmten Pulvers der Rechnung näher kommt, als die des nicht geschlämmten. Es scheint daher wirklich eine Beimengung von Chlormagnesium die Ursache davon zu seyn, daſs der Chlorgehalt bei allen Analysen des Boracits zu groſs bestimmt worden ist.

Bei der qualitativen Prüfung des leichtern, prismatisch krystallinischen Pulvers, welches von dem Boracit abgeschlämmt worden war, fand sich, daſs beide abgeschlämmte Portionen, das leichtere wie das schwerere, neben Magnesia Borsäure und sehr geringe Spuren von Natron noch Chlor enthielten, jenes aber weniger als dieses. Da ich den Chlorgehalt desselben auf Rechnung des darin enthaltenen Boracits schreiben zu dürfen glaubte, so hoffte ich durch Abrechnen einer solchen Menge Boracit, als dem gefundenen Chlor entspricht, von der angewendeten Menge, und einer solchen Menge Magnesia, als dieser Boracit enthält, von der gefundenen Menge Magnesia die Zusammensetzung des damit gemengten Pulvers ermitteln zu können. Deshalb veranlaſste ich Hrn. Richter auch von diesen Substanzen in derselben Weise, wie von dem Boracit, quantitative Analysen auszuführen. Derselbe erhielt folgende Resultate:

0,687 Grm. des leichtern der beiden Pulver lieferten 0,0079 Grm. Chlorsilber und 0,944 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,00195 Grm. oder 0,28 Proc. Chlor und 0,34018 Grm. oder 49,52 Proc. Magnesia. 0,28 Proc. Chlor entsprechen 3,52 Proc. Boracit, woraus 1,10 Proc. Magnesia erhalten werden. Es bleiben also für 96,48 Theile der borsauren Magnesia 48,92 Theile Magnesia, die also mit 48,06 Theilen Borsäure verbunden sind. Hiernach bestehen 100 Theile dieser Verbindung, wie sie in dem leichtesten der abgeschlämmten Pulver enthalten ist, aus

		berechnet.	
Magnesia	50,19	50,07	$7MgO$
Borsäure	49,81	49,93	$4BO^3$
	100.	100.	

0,3632 Grm des schwereren, abgeschlämmten Pulvers gaben 0,0085 Grm. Chlorsilber und 0,415 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,0021 Grm. oder 0,58 Proc. Chlor und 0,1495 Grm. oder 41,16 Proc. Magnesia. In derselben Weise, wie bei dem vorhergehenden Versuch berechnet sich die Zusammensetzung des dem Boracit beigemengten Pulvers in Procenten zu

		berechnet.	
Magnesia	41,93	41,74	$5MgO$
Borsäure	58,07	58,26	$4BO^3$
	100.	100.	

Diese Resultate lehren, dafs die prismatisch krystallisirte Substanz noch ein Gemenge von mindestens zwei Verbindungen ist, welche durch das Schlämmen natürlich nicht vollkommen von einander geschieden werden können. Ich vermuthe, dafs sie aus den Verbindungen BO^3+MgO und BO^3+2MgO besteht, von denen erstere in dem gröberen, letztere in dem feineren Pulver vorwaltet.

Der Umstand, dafs, ungeachtet die Menge der Magnesia und der Borsäure, welche bei den beschriebenen Versuchen mit dem Gemenge von Chlornatrium und Chlormagnesium geschmolzen wurde, dem Aequivalentverhältnifs jener beiden Körper, in welchen sie im Boracit enthalten sind, angepafst war, doch stets Verbindungen derselben entstanden, die

mehr Magnesia enthalten, als im Boracit enthalten ist, führte mich zu der Ansicht, es möchte die Bildung von Magnesia aus Chlormagnesium unter dem Einflufs der Feuchtigkeit der Luft während des Schmelzens die Ursache hiervon seyn. Die Bildung des Boracits wird natürlich dadurch beeinträchtigt. Deshalb veranlafste ich Hrn. Richter noch einen Versuch wie die früheren auszuführen, das Mengenverhältnifs zwischen Borsäure und Magnesia aber so zu wählen, dafs von letzterer nur die Hälfte von der Menge in Anwendung kam, welche mit dem Borsäurequantum die Verbindung gegeben haben würde, die im Boracit enthalten ist. Das Resultat war, dafs nun in der That eine weit kleinere Menge der prismatischen Krystalle gebildet worden war. Der erzeugte Boracit aber war bedeutend undeutlicher krystallisirt, so dafs man unter dem Mikroskop selten Krystalle fand, die als Boracitkrystalle deutlich erkannt werden konnten.

Wenn nun aus den vorstehenden Versuchen hervorgeht, dafs der Boracit auf feurigem Wege bei Abwesenheit von Wasser leicht künstlich dargestellt werden kann, während die Versuche, ihn auf nassem Wege zu erzeugen, sämmtlich mifslangen, so darf darauf keineswegs der Schlufs gebaut werden, dafs er nur auf trocknem Wege entstehen könne. Denn es könnten möglicher Weise nur die Umstände, unter denen er sich auf nassem Wege bildet, bei den erwähnten Versuchen nicht eingehalten worden seyn. Hält man aber die obigen Resultate mit der Beobachtung von Potyka zusammen, wonach der Boracit, wenn er lange an der Luft liegt, allmählich Wasser aufnimmt und in Stasfurtit übergeht, so dürfte wohl in Betreff der Bildung des natürlichen Boracits die Frage aufgeworfen werden können, ob nicht der Gyps, in welchem man ihn eingelagert findet, natürlich auf nassem Wege, aber erst nach der Bildung des Boracits auf feurigem Wege entstanden seyn könnte. Ich überlasse es den Fachmännern, diese nicht uninteressante geognostische Frage zur Entscheidung zu bringen.

VIII. *Ueber die Zusammensetzung des Harmotoms und Phillipsits (Baryt- und Kalk-Harmotoms); von C. Rammelsberg.*

Obwohl noch immer nicht entschieden ist, ob die Formen dieser beiden Mineralien dem zweigliedrigen (rhombischen) oder dem viergliedrigen (quadratischen, tetragonalen) System angehören, und Naumann noch kürzlich [1]) darauf hingewiesen hat, dafs ihre bekannten Zwillinge aus einer besonderen Art viergliedriger Hälftflächner entstanden seyn dürften, wobei sich die Vierkantner in Rhombenoctaëder verwandeln (daher rhombotype Hemiëdrie von Naumann genannt), so bieten sie doch in jedem Fall ein schönes Beispiel von Isomorphie in der Gruppe der Zeolithe dar. Allein schon Köhler hat in seiner ausführlichen Arbeit [2]) vor 24 Jahren nachgewiesen, dafs die älteren Analysen keine analoge Zusammensetzung für beide anzunehmen gestatten. Er sah sich gerade deswegen zu einer Wiederholung derselben veranlafst, gelangte aber auch zu dem Resultat, dafs ihre Zusammensetzung eine verschiedene sey.

Für den *Phillipsit* von Marburg und Kassel nahm er den Sauerstoff von

$$\dot{R} : \dddot{Al} : \dddot{Si} : \dot{H} = \underbrace{1 : 4}_{} : 10 : 6$$
$$= \quad 1 \quad : 2 : 1\tfrac{1}{5}$$

an; für den *Harmotom* hingegen glaubte er aus seinen Analysen (Andreasberg, Oberstein, Strontian) das Verhältnifs

$$\dot{R} : \dddot{Al} : \dddot{Si} : \dot{H} = \underbrace{1 : 3\tfrac{1}{2}}_{} : 11 : 6$$
$$= \quad 1 \quad : 2\tfrac{4}{9} : 1\tfrac{1}{3}$$

ableiten zu müssen.

Zugleich machte Köhler darauf aufmerksam, dafs der Harmotom hiernach als eine Verbindung von Phillipsit und einem Desmin angesehen werden könne, welcher Baryt statt

1) Diese Ann. Bd. 96, 580.
2) Ebendas. Bd. 37, S. 561.

Kalk enthalte, um so mehr, als die Krystallform des Desmins unverkennbare Beziehungen zu der des Phillipsits und Harmotoms zeige.

Das Sauerstoffverhältnifs 1:3$\frac{1}{2}$ zwischen den Monoxyden und der Thonerde ist aber ein so ungewöhnliches, dafs es nicht ohne Prüfung angenommen werden darf. Berechnen wir deshalb die älteren Analysen des *Harmotoms*, so wie die späteren von Damour und Kerl, und zwar unter der doppelten Annahme: $\ddot{Si}_a = 51,9$ Proc. und $\ddot{Si}_b = 53,3$ Proc. Sauerstoff, so erhalten wir folgende Sauerstoffverhältnisse:

		$\dot{R} : \dddot{Al}$		$\dot{R}, \dddot{Al} : \ddot{Si}_a$	$\ddot{Si}_b$
1. Andreasberg	*a.* Köhler	1:3,33	= 0,90:3	1 : 2,37	2,43
	b. Derselbe	2,67	1,12	2,30	2,36
	c. Kerl	3,09	0,97	2,43	2,50
2. Oberstein	Köhler	3,34	0,90	2,41	2,48
3. Strontian	*a.* Connel	2,77	1,08	2,52	2,58
	b. Köhler	3,06	0,98	2,35	2,42
	c. Damour	2,95	1,01	2,48	2,54
	d. Derselbe	3,12	0,96	2,40	2,45
	Mittel	1:3,04	= 0,99:3	1 : 2,4	2,47

		$\dddot{Al} : \ddot{Si}_a$	$\ddot{Si}_b$	$\dot{H} : \ddot{Si}_a$	$\ddot{Si}_b$
1. Andreasberg	*a.* Köhler	1:3,07	3,17	1 : 1,80	1,90
	b. Derselbe	3,17	3,23	1,80	1,83
	c. Kerl	3,23	3,30	1,61	1,65
2. Oberstein	Köhler	3,13	3,23	1,80	1,90
3. Strontian	*a.* Connel	3,43	3,50	1,84	1,88
	b. Köhler	3,13	3,20	1,80	1,90
	c. Damour	3,30	3,40	2,10	2,17
	d. Derselbe	3,13	3,23	1,96	2,00
	Mittel	1:3,2	3,28	1 : 1,84	1,9

Das Mittel der Analysen ergiebt also den Sauerstoff der Thonerde *dreimal* so grofs als den der Monoxyde. Aber *der Sauerstoff* der Säure ist höchstens das 2$\frac{1}{2}$fache *von dem der Basen*, in welchem Fall zwischen der Thon-

erde und Kieselsäure das Verhältnifs $1 : 3\frac{1}{3}$ herrschen mufs. Endlich enthält das Wasser offenbar halb so viel Sauerstoff als die Säure. Es ergiebt sich mithin für den Harmotan mit grofser Wahrscheinlichkeit die Sauerstoffproportion

$$\dot{R} : \ddot{Al} : \dddot{Si} : \dot{H} = 1 : 3 : 10 : 5.$$

Schon vor langer Zeit hatte ich einige Versuche mit dem Harmotom von Andreasberg angestellt [1]), ohne jedoch das Alkali zu bestimmen. Ich habe deshalb jetzt sorgfältig ausgesuchte Krystalle dieser Localität, die von Kalkspath durch schwache Säure befreit waren, so wie die grofsen Krystalle von Strontian von neuem untersucht, und erhalten:

	1. Andreasberg		2. Strontian	
		Sauerstoff		Sauerstoff
Kieselsäure	48,49	25,16 (25,84)	47,52	24,66 (25,32)
Thonerde	16,35	7,63	16,94	7,91
Baryt	20,08	2,098	20,25	2,12
Kali	2,07	0,352	1,00	0,45
Natron	Spur		1,09	
Wasser	13,00	11,56	13,45	11,96
	99,99		100,25	

Hier ist der Sauerstoff:

	$\dot{R} : \ddot{Al}$		$\dot{R}, \ddot{Al} : \dddot{Si}_a$	$\dddot{Si}_b$
1.	1 : 3,1	= 0,96 : 3	1 : 2,50	2,56
2.	3,08	= 0,98 : 3	2,34	2,40

	$\ddot{Al} : \dddot{Si}_a$	$\dddot{Si}_b$	$\dot{H} : \dddot{Si}_a$	$\dddot{Si}_b$
1.	1 : 3,30	3,39	1 : 2,18	2,23
2.	3,12	3,20	2,06	2,12.

Diese Versuche bestätigen das oben angeführte Sauerstoffverhältnifs 1 : 3 : 10 : 5, wonach man den Harmotom durch die Formel

$$(\dot{R}\dddot{Si}^2 + \ddot{Al}\dddot{Si}^3) + 5aq$$

1) Handwörterbuch, I, 291.

bezeichnen kann, in welcher das erste Glied ein Quadrisilikat, das zweite ein Bisilikat ist. Obwohl aber eine solche Formel den Vorzug der Kürze hat, und mit einem Blick die stöchiometrische Zusammensetzung des Minerals übersehen läfst, drückt sie doch schwerlich die Constitution der Verbindung aus. Um die willkürliche Vertheilung der Säure unter die Basen zu vermeiden, scheint es angemessen, in Doppelsilikaten nur gleiche Sättigungsstufen anzunehmen. Dann besteht der Harmotom aus 1 At. $\dot{R}^4 \ddot{Si}^5$, 3 At. $\dddot{Al}^4 \ddot{Si}^{15}$ und 20 At. Wasser. Will man aber diese Silikate nicht als selbstständige gelten lassen, so mag man sie entweder in

$$\dot{R}\ddot{Si}^2 + 3\dot{R}\ddot{Si} \text{ und } \dddot{Al}\ddot{Si}^6 + 3\dddot{Al}\ddot{Si}^3$$

oder in

$$\dot{R}^2\ddot{Si}^3 + 2\dot{R}\ddot{Si} \text{ und } \dddot{Al}^2\ddot{Si}^9 + 2\dddot{Al}\ddot{Si}^3$$

auflösen, so dafs das Ganze entweder

$$(\dot{R}\ddot{Si}^2 + \dddot{Al}\ddot{Si}^3) + 3(\dot{R}\ddot{Si} + \dddot{Al}\ddot{Si}^3)$$

oder

$$(\dot{R}^2\ddot{Si}^3 + \dddot{Al}^2\ddot{Si}^9) + 2(\dot{R}\ddot{Si} + \dddot{Al}\ddot{Si}^3) \text{ ist.}$$

Was nun den *Phillipsit* (Kalkharmotom) betrifft, so zerfallen die unter diesem Namen untersuchten Substanzen in zwei Abtheilungen: *A*) solche, die 7 Proc. Kalk und 4 bis 6 Proc. Kali enthalten, und *B*) solche, die 3 bis 5 Proc. Kalk, 4 bis 6 Proc. Kali und 4 bis 6 Proc. Natron enthalten.

		Sauerstoff.			
		$\dot{R} : \dddot{Al}$		$\dot{R}, \dddot{Al} : \ddot{Si}_a$	$\ddot{Si}_b$
A. 1. Giefsen.	Wernekink	1:3,33	= 0,90:3	1:2,05	2,10
2. Marburg	*a*. L. Gmelin	3,45	0,87	1,88	1,90
	b. Köhler	4,00	0,75	2,06	2,10
	c. Genth	3,03	0,99	1,94	1,96
3. Kassel	Köhler	4,00	0,75	1,84	1,90
4. Island	*a*. Damour	2,97	1,01	1,83	1,90
	b. Derselbe	3,27	0,92	1,83	1,90
B. 1. Irland	Connel	3,11	0,96	1,85	1,90
2. Sicilien [1])	S. v. Waltersh.	3,47	0,87	1,98	2,00
3. Sicilien [2])	Derselbe	3,03	0,99	2,04	2,10

1) Palagonia. 2) Aci Castello.

		$\dddot{Al} : \ddot{Si}_a$	$\ddot{Si}_b$	$H : \ddot{Si}_a$	$\ddot{Si}_b$
A. 1. Giefsen.	Wernekink	1:2,7 =	2,72	1:1,65	1,70
2. Marburg	*a.* L. Gmelin	2,4	2,5	1,66	1,70
	b. Köhler	2,6	2,64	1,76	1,80
	c. Genth	2,6	2,61	1,73	1,74
3. Kassel	Köhler	2,3	2,36	1,60	1,65
4. Island	*a.* Damour	2,4	2,5	1,81	1,86
	b. Derselbe	2,4	2,45	1,80	1,84
B. 1. Irland	Connel	2,4	2,48	1,65	1,67
2. Sicilien	S. v. Waltersh.	2,6	2,62	1,94	1,99
3. Sicilien	Derselbe	2,7	2,80	1,92	1,97

Der Sauerstoff von $\dot{R} : \dddot{Al}$ ist in fünf Fällen nahe $= 1 : 3$, einmal $= 1 : 3\frac{1}{3}$, zweimal nahe $1 : 3\frac{1}{2}$, zweimal $= 1 : 4$. *Aber der Sauerstoff der Basen und der Säure ist unzweifelhaft* $= 1 : 2$. Zwischen Thonerde und Säure herrscht im Mittel das Verhältnifs $1 : 2{,}51 - 2{,}56$, also $1 : 2\frac{1}{2}$, die Analysen *A.* 1, 2 *b*, 2 *c*, *B* 2 und 3 deuten aber vielmehr auf $1 : 2\frac{2}{3}$, wie es seyn mufs, wenn $\dot{R} : \dddot{Al} = 1 : 3$ ist. Endlich ist der Sauerstoff des Wassers und der Säure im Mittel $= 1 : 1{,}8$, mehrfach aber nur $= 1 : 1{,}6 = 5 : 8$.

Wir sehen also, dafs der Phillipsit noch Zweifel übrig läfst, welche durch genaue Analysen beseitigt werden müssen. Aber die Mehrzahl der vorhandenen spricht für das Verhältnifs $1 : 3 : 8 : 5$, welches die Formel

$$(\dot{R}\ddot{Si} + \dddot{Al}\ddot{Si}^3) + 5\,aq$$

ausdrückt.

Da auch Köhler's Versuche die Bisilikatmischung des Ganzen ergeben, so mufs, wenn $\dot{R} : \dddot{Al} = 1 : 4$, der Sauerstoff $\dddot{Al} : \ddot{Si} = 1 : 2\frac{1}{2}$ seyn. Da letztere Proportion in 2*b* $= 1 : 2{,}6$, in 3 aber $1 : 2{,}3$ ist, so sieht man, dafs diese Analysen keine Bürgschaft für die angenommene Proportion $1 : 4 : 10 : 6$ geben, welche die beiden Silikate in dem Verhältnifs von $3 : 4$ Atomen, sowie 18 At. Wasser liefert.

Auch der Gismondin ist ein der Form nach den beiden

erwähnten jedenfalls sehr nahestehender Zeolith. Die einzige von **Marignac** herrührende Analyse setzt leider seine Zusammensetzung ebenfalls nicht ganz aufser Zweifel, denn nach ihr ist der Sauerstoff von $\dot{R} : \dddot{Al} : \dddot{Si} : \dot{H} = 1 : 3 : 4{,}4 : 4{,}4$, also nahe $= 1 : 3 : 4\frac{1}{2} : 4\frac{1}{2}$, oder ein Hydrat der Nephelinmischung. Man kann daher höchstens vermuthen, der Gismondin möchte $1 : 3 : 4 : 4$ haben, und mufs auch hier die Entscheidung weiteren Versuchen überlassen.

So viel steht jedoch fest, dafs die genannten unter den Zeolithen eine durch Aehnlichkeit der Krystallform ausgezeichnete isomorphe Gruppe bilden, deren Glieder stöchiometrisch verschieden sind.

	$\dot{R}$	:	$\dddot{Al}$	:	$\dddot{Si}$	:	$\dot{H}$
Gismondin	1	:	3	:	4	:	4
oder	1	:	3	:	$4\frac{1}{2}$	:	$4\frac{1}{2}$
Phillipsit	1	:	3	:	8	:	5 [1])
Harmotom	1	:	3	:	10	:	5.

Eine ähnliche Gruppe sechsgliedrig krystallisirter Zeolithe, deren Isomorphie jedoch noch nicht für alle feststeht, bilden:

Gmelinit / Chabasit z. Th.	1	:	3	:	8	:	6
Chabasit z. Th.	1	:	3	:	9 [2])	:	6

Gehört auch der Herschelit hierher? Und wie verhält er sich zum Gmelinit?

1) Der sechsgliedrige *Herschelit* hat dieselbe Zusammensetzung; in ihm ist Natron unter den Monoxyden herrschend.

2) Wahrscheinlich richtiger = 10.

IX. *Mittheilungen aus dem Laboratorium von R. Schneider.*

VI. Ueber Quecksilberoxyfluorid und Quecksilberfluorid; von R. Finkener.

Berzelius [1]) hat angegeben, dafs man durch Zusammenbringen von Quecksilberoxyd mit Fluorwasserstoffsäure Quecksilberfluorid als ein licht-orangegelbes Pulver erhalte und beim Eindampfen einer fluorwasserstoffsauren Auflösung desselben als dunkelgelbe Prismen. Analytische Beweise für die Richtigkeit dieser Angaben sind indefs von Berzelius nicht beigebracht worden.

Im Folgenden soll gezeigt werden, dafs das, was Berzelius für Quecksilberfluorid hielt, nicht solches war, sondern wasserhaltiges Quecksilberoxyfluorid.

Wird frisch gefälltes und vollständig ausgewaschenes Quecksilberoxyd in Fluorwasserstoffsäure eingetragen, so lösen sich die ersten Portionen unter Erwärmung vollständig auf; bei fernerem Eintragen findet keine Lösung mehr statt, aber das Quecksilberoxyd verwandelt sich ziemlich schnell in ein hellgelbes, krystallinisches Pulver. Man fährt mit dem Eintragen nur so lange fort, als diese Verwandlung schnell stattfindet und vermeidet sorgfältig einen Ueberschufs an Quecksilberoxyd.

Das gelbe krystallinische Pulver, nachdem es von der Flüssigkeit abfiltrirt, zwischen Fliefspapier stark abgeprefst und über Schwefelsäure und Kalk getrocknet worden ist, hat die Zusammensetzung des Quecksilberoxyfluorids, wie folgende Analysen [2]) zeigen:

1) 1,068 Grm. gaben 1,054 Grm. Schwefelquecksilber

1) Diese Ann. Bd. 1, S. 35.

2) Die Quecksilber- und Fluorbestimmungen sind so ausgeführt, wie es in meiner früheren Mittheilung über das Quecksilberfluorür angegeben ist.

und 0,173 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,304 Grm. schwefelsaure Kalkerde (entsprechend 0,174 Grm. Ca Fl).

2) 1,121 Grm. gaben 1,107 Grm. Schwefelquecksilber und 0,179 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,309 Grm. schwefelsaure Kalkerde (entsprechend 0,177 Grm. Ca Fl).

3) 0,912 Grm. im Gemenge mit einem Ueberschufs von frisch ausgeglühtem und fein gepulvertem Bleioxyd in ein enghalsiges Glaskölbchen eingeschlossen, verloren beim Erhitzen im Sandbade auf nahe 200° 0,031 Grm. Wasser.

4) 0,596 Grm., auf dieselbe Weise behandelt, verloren 0,018 Grm. Wasser.

Da die untersuchte Substanz ihrem ganzen Verhalten nach zu den Quecksilberoxydverbindungen gehört und da sie, wie aus Analyse 1 und 2 folgt, auf 2 Aequiv. Quecksilber nur 1 Aequiv. Fluor enthält, so mufs sie als *wasserhaltiges Oxyfluorid* bezeichnet werden. In der That befinden sich die Ergebnisse der Analysen mit der Formel Hg Fl, HgO+HO in genügender Uebereinstimmung

	Berechnet	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	Mittel:
2 Hg = 200	84,75 Proc.	85,08	85,13	—	—	85,10
Fl = 19	8,05 »	7,90	7,78	—	—	7,84
O = 8	3,39 »	—	—	—	—	—
HO = 9	3,81 »	—	—	3,40	3,02	3,21
236	100,00.					

Dieselbe Zusammensetzung haben die orangegelben Krystalle, die beim langsamen Abdampfen einer fluorwasserstoffsauren Auflösung von Quecksilberoxyd erhalten werden. Die Form dieser Krystalle hat sich, da sie gewöhnlich abgerundete Flächen zeigen, nicht deutlich erkennen lassen. Sie geben zerrieben ein hellgelbes Pulver.

1) 1,104 derselben (bei 60 bis 80° angeschossen) gaben 1,084 Grm. Schwefelquecksilber und 0,177 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,308 Grm. Ca O, SO_3.

2) 0,613 Grm. derselben Krystalle verloren 0,021 Grm. Wasser.

3) 0,822 Grm. (bei 20° C. angeschossen) gaben 0,801 Grm. Schwefelquecksilber und 0,133 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,235 Grm. CaO, SO_3 (entsprechend 0,135 Grm. CaFl).

4) 0,787 Grm. verloren 0,032 Grm. Wasser.

Berechnet nach		Gefunden				
HgFl, HgO+HO		I.	II.	III.	IV.	Mittel:
84,75 Proc.	Hg	84,65	—	84,00	—	84,32
8,05 »	Fl	7,81	—	7,88	—	7,85
3,39 »	O	—	—	—	—	—
3,81 »	HO	—	3,43	—	4,07	3,75
100,00.						

Das Quecksilberoxyfluorid wird durch Wasser, selbst in der Kälte, so gut wie vollständig zersetzt. Dabei nimmt es anfangs eine orangerothe, später wieder eine gelbe Farbe an. In der Lösung ist aufser Fluorwasserstoffsäure etwas Quecksilberoxyd enthalten, der Rückstand besteht aus fast reinem Quecksilberoxyd. Ein solcher zeigte bei der Analyse einen Gehalt von $\frac{1}{3}$ Proc. Fluor und 92,17 Proc. Quecksilber. Die Formel des Quecksilberoxydes verlangt 92,59 Proc. Queksilber.

Bei einer Temperatur von 100° erfährt das Quecksilberoxyfluorid keine Veränderung. Bei höherer Temperatur färbt es sich dunkler und giebt Wasser ab, welches Glas angreift; endlich schmilzt es und wird unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber vollständig zersetzt.

Fremy [1]) hat angegeben, beim langsamen Verdunsten einer Auflösung von Quecksilberoxyd in concentrirter Fluorwasserstoffsäure Quecksilberfluorid in langen farblosen Nadeln erhalten zu haben. Diese enthielten nach ihm Krystallwasser und zersetzten sich unter dem Einflufs des Lichts in ein basisches Salz und Fluorwassertoffsäure. Die Resultate seiner Analysen hat Fremy wegen mangelnder Uebereinstimmung derselben nicht mitgetheilt.

Die Darstellung dieser von Fremy erwähnten Krystalle ist mir trotz wiederholter Versuche nicht gelungen. Dage-

1) *Annal. de chim. et phys. T. XLVII.* 38.

gen habe ich das Quecksilberfluorid auf andere Weise erhalten.

Trägt man in einen grofsen Ueberschufs von Fluorwasserstoffsäure (mit etwa 50 Proc. reinem Fluorwasserstoff) trocknes Quecksilberoxyd ein, so wird diefs in eine zusammenhängende, ziemlich feste weifse Masse verwandelt. Diese ist wasserhaltiges Quecksilberfluorid. Dasselbe enthält indefs, nach dieser Methode dargestellt, leicht kleine Mengen von Quecksilberoxyd eingeschlossen. Sicherer erhält man die Verbindung rein, wenn man feuchtes Quecksilberoxyd durch Fluorwasserstoffsäure zunächst in Oxyfluorid überführt, die Flüssigkeit von diesem abgiefst und durch Fluorwasserstoffsäure ersetzt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation verwandelt sich das gelbe Oxyfluorid unter Wärmeentwickelung und Aufnahme der überstehenden Flüssigkeit fast plötzlich in eine weifse, zusammenhängende, krystallinische Masse von wasserhaltigem Quecksilberfluorid.

Die Analyse der Verbindung ergab Folgendes:

1) 1,090 Grm. gaben 0,921 Grm. Schwefelquecksilber und 0,301 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,527 Grm. schwefelsaure Kalkerde (entsprechend 0,302 Grm. Ca Fl).
2) 0,995 Grm. verloren beim Trocknen über Schwefelsäure und Kalk 0,121 Grm. Wasser.
3) 1,024 Grm. (einer anderen Darstellung) gaben 0,861 Grm. Schwefelquecksilber und 0,269 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,476 Grm. schwefelsaure Kalkerde (entsprechend 0,273 Grm. Ca Fl).

Aus diesen Daten leitet sich die Formel HgFl + 2HO ab, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.	III.	Mittel:
Hg	= 100	72,99 Proc.	72,84	—	72,48	72,66
Fl	= 19	13,87 »	13,45	—	12,80	13,13
2HO	= 18	13,14 »	—	12,16	—	12,16
	237	100,00				97,95.

Das Quecksilberfluorid läfst sich durch Temperaturerhöhung *nicht* entwässern: schon bei 50° C. entweicht mit

dem Wasser Fluorwasserstoffsäure unter Hinterlassung von Oxyfluorid. In trockener Luft, auch bei Zutritt des Lichts, scheint es sich nicht zu verändern. Gegen Wasser verhält es sich wie das Oxyfluorid (s. oben).

Man wird bemerken, dafs durch ihr ganzes Verhalten gegen Quecksilberoxyd die Flufssäure mehr an eine Sauerstoff- als an eine Wasserstoffsäure erinnert. Der sehr merkwürdige Umstand, dafs sie Goldoxyd nicht auflöst, hat schon früher Fremy zu ähnlichen Betrachtungen Veranlassung gegeben.

Versetzt man eine fluorwasserstoffsaure Auflösung von Quecksilberfluorid mit Ammoniak im geringen Ueberschufs, so scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur erst nach einiger Zeit, beim Erwärmen sofort eine weifse gallertartige Masse aus, die beim Auswaschen, ohne Zersetzung zu erfahren, ihre gallertartige Beschaffenheit verliert und nach dem Trocknen (über Schwefelsäure) ein schön weifses Pulver darstellt.

1) 1,174 Grm. dieses Pulvers gaben bei der Analyse 1,148 Grm. Schwefelquecksilber und 0,191 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,333 Grm. schwefelsaure Kalkerde (entsprechend 0,191 Grm. CaFl).

2) 0,954 Grm. gaben 0,942 Grm. Schwefelquecksilber und 0,154 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,268 Grm. CaO, SO_3 (entsprechend 0,154 Grm. CaFl).

3) 0,898 Grm. wurden mit Einfach-Schwefelkalium und etwas Kali destillirt, das entwickelte Ammoniak wurde in Salzsäure aufgefangen und der nach dem Abdampfen der salzsauren Lösung zurückbleibende Salmiak nach der von Mohr angegebenen Methode maafsanalytisch bestimmt; es wurden verbraucht 20,2 CC. Silberlösung (1 CC. enthält 0,01 Grm. Ag).

4) 0,736 Grm., auf dieselbe Weise behandelt, erforderten 16,8 CC. Silberlösung.

Nimmt man an, dafs das gefundene Ammoniak als solches in der Verbindung enthalten war, so führen die ge-

fundenen Werthe zu der Formel 2 (HgFl, HgO), NH_3. Dieser entsprechen nämlich folgende Zahlen:

		Berechnet:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.	Mittel:
4 Hg	= 400	84,93	Proc.	84,30	84,86	—	—	84,58
2 Fl	= 38	8,07	»	7,92	7,84	—	—	7,89
2 O	= 16	3,39	»	3,37 [1])	3,39	—	—	3,38
NH_3	= 17	3,61	»	—	—	3,54	3,59	3,57
	471	100,00.						99,42.

Die obige Formel befindet sich indefs mit dem anderweitigen Verhalten der Substanz nicht völlig im Einklang. Wird diese nämlich mit Bleioxyd im Glaskölbchen bis etwa 200° C. erhitzt, so erhält man aufser einem Sublimat von Quecksilber stark ammoniakalisch reagirendes Wasser, zugleich aber findet eine Entwickelung von Stickstoff statt. Damit scheint angedeutet, dafs in der Verbindung nicht Ammoniak, sondern Amid enthalten ist. Bei einem Versuche, bei dem der Gewichtsverlust des Kölbchens genau bestimmt und der entwickelte Stickstoff gemessen wurde, verloren 1,044 Grm. Substanz 0,061 Grm., darunter ziemlich genau 10 CC. Stickstoff. Nach der folgenden Zersetzungsgleichung

$$6 PbO + 3[2(HgFl, HgO), NH_3]$$
$$= 6 PbFl + 9 HgO + 3 Hg + 3 HO + 2 NH_3 + N$$

mufs die Verbindung verlieren:

	Theorie:		Versuch:
Ammoniak u. Wasser	= 4,32	Proc.	4,79
Stickstoff	= 0,99	»	1,05
	5,31		5,84.

Die Verbindung läfst sich hiernach betrachten als ein wasserhaltiges Quecksilberoxyamifluorid = 2 HgFl, $HgNH_2$, HgO + HO. Nach der Mercuramintheorie kann sie aufgefafst werden als eine Verbindung von Dimercurammoniumoxydhydrat mit Quecksilberfluorid:

$$\left.\begin{matrix} N(Hg_2H_2) \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + 2 HgFl.$$

1) *Der Sauerstoff ist nach dem gefundenen Quecksilbergehalte berechnet*

VII. Zur maafsanalytischen Bestimmung des Antimons; von R. Schneider.

Bekanntlich wird das Antimon in den bei weitem meisten Fällen der Analyse als Schwefelantimon abgeschieden. Da diese Substanz indefs wegen wechselnder Zusammensetzung nicht ohne Weiteres zur Bestimmung gebracht werden kann, so hat man die Aufgabe, sie in eine leicht bestimmbare Form überzuführen. Nach Seiten der Gewichtsanalyse kann diese Aufgabe als gelöst betrachtet werden: die in neuerer Zeit von Bunsen [1]) vorgeschlagenen Methoden zur Verwandlung des Schwefelantimons in antimonsaures Antimonoxyd lassen an Genauigkeit und Sicherheit nichts zu wünschen übrig. Für die maafsanalytische Bestimmung des Antimons dagegen ist bis jetzt keine Methode angegeben worden, bei der das Schwefelantimon als Ausgangspunkt genommen wird. Gerade nach einer solchen aber ist das Bedürfnifs nahe gelegt. Die im Folgenden beschriebene Methode scheint mir geeignet, diesem Bedürfnifs abzuhelfen.

Das Schwefelantimon, das aus Lösungen, gleichviel ob diese Antimonoxyd oder Antimonsäure enthalten, durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, zersetzt sich bei Behandlung mit kochender Salzsäure so, dafs für 1 Aequiv. Antimon genau 3 Aequiv. Schwefelwasserstoff frei werden. Dieser Schwefelwasserstoffgas ist folglich ein Maafs für das Antimon und die genaue Bestimmung jenes kann als eine indirecte Bestimmung für dieses gelten. Es handelt sich also streng genommen nur um eine maafsanalytische Bestimmung des Schwefelwasserstoffs. Diese kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden.

Versucht man, das aus dem Schwefelantimon durch kochende Salzsäure entwickelte Schwefelwasserstoff, nach dem Auffangen in überschüssiger Eisenchloridlösung, durch Messen des entstandenen Eisenoxyduls mit übermangansaurem Kali zu bestimmen, so erhält man sehr ungenaue Resultate. Der Fehler, der die Bestimmung trifft, ist dadurch bedingt, dafs ein Theil des aus dem Schwefelwasserstoff

1) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 106, S. 3.

sich ausscheidenden Schwefels durch das überschüssige Eisenchlorid zu Schwefelsäure oxydirt wird und dafs in Folge dessen etwas Eisenoxydul entsteht, das sich dem durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs gebildeten hinzuaddirt. Schon vor längerer Zeit hat H. Rose [1]) beobachtet, dafs beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine erwärmte Eisenchloridlösung eine kleine Menge von Schwefelsäure entsteht. In dem vorliegenden Falle sind dieselben Bedingungen gegeben, da die zur Aufnahme des Schwefelwasserstoffs dienende Eisenchloridlösung sich durch die einströmenden salzsauren Dämpfe beträchtlich erwärmt. Die Menge der sich bildenden Schwefelsäure ist niemals bedeutend und gewifs verschieden je nach der Temperatur, bis zu der die Eisenlösung bei der Destillation erwärmt wird. Uebrigens scheinen aufser Schwefelsäure auch niedrigere Oxyde des Schwefels in kleiner Menge gebildet zu werden. Keinenfalls kann das entstandene Eisenoxydul als ein genaues Maafs für den Schwefelwasserstoff, resp. das Antimon angesehen werden [2]).

Genauere Resultate erhält man, wenn man das Schwefelwasserstoff jodometrisch bestimmt.

Es sind gegen die Genauigkeit der jodometrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs von verschiedenen Seiten Zweifel erhoben worden. Bunsen selbst [3]) scheint diese Methode nicht für besonders genau zu halten und Mohr [4]) giebt an, bei verschiedenen Messungen je nach der Concentration der Flüssigkeiten ziemlich abweichende Resultate erhalten zu haben.

Man mufs zugeben, dafs die directe Messung des Schwefelwasserstoffs mit Iodlösung nicht den Grad von Sicherheit und Schärfe gestattet, der sich bei der Messung der schwefligen Säure nach demselben Verfahren erreichen läfst. Den-

1) Diese Ann. Bd. 47, S. 161.

2) Es ist nach diesen Andeutungen klar, dafs auch die bekannte Zinkbestimmung nach Schwarz von einem Fehler getroffen wird, sobald man, wie es gewöhnlich geschieht, auf das Schwefelzink *erwärmte* Eisenchloridlösung einwirken läfst.

3) Dessen Schrift über jodometr. Bestimmungen S. 26.

4) Lehrbuch Bd. I, S. 302.

noch finde ich, dafs wenn gewissen Bedingungen entsprochen ist, die fragliche Methode ziemlich genaue und brauchbare Resultate liefert. Diese Bedingungen sind namentlich: dafs man (in Bezug auf den Gehalt der Flüssigkeit an Schwefelwasserstoff) die Verdünnungsgränze soweit ausdehnt, wie es bei der Messung der schwefligen Säure zu geschehen pflegt, — dafs zur Verdünnung vollkommen luftfreies Wasser angewandt wird, und dafs die Messungen möglichst schnell ausgeführt werden. Die rothe Färbung, die auf Zusatz von Iodlösung zu schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeiten (bei Anwesenheit von Stärke) vorübergehend eintritt, ist bei starker Verdünnung nur schwach, verschwindet schnell wieder und hindert nicht das deutliche Eintreten der Iodstärkereaction.

Das Detail des Verfahrens ist etwa folgendes:

Das durch Schwefelwasserstoff aus der mit Weinsteinsäure [1]) versetzten Lösung gefällte Schwefelantimon wird auf einem Filtrum aus schwedischem Filtrirpapier gesammelt und vollständig, zuletzt mit heifsem Wasser, ausgewaschen. Es ist gut, den Niederschlag bei der Filtration auf der inneren Oberfläche des Filtrums möglichst auszubreiten, so jedoch, dafs er wenigstens $\frac{1}{2}$ Zoll vom oberen Rande desselben entfernt bleibt.

Das Filtrum mit dem etwas betrockneten Niederschlage wird darauf vorsichtig vom Trichter genommen, durch leises Drücken und Drehen in eine längliche Form gebracht, so dafs es eben durch den Hals des Kochkölbchens bequem eingeführt werden kann. Bei einiger Uebung gelangt man sehr bald dahin, diese Operation ohne Verletzung des Filtrums und ohne allen Verlust an Schwefelantimon ausführen zu können. Diefs gelingt natürlich weit leichter, wenn man den Niederschlag vorher ganz trocken werden liefs,

1) Der Zusatz von Weinsteinsäure ist durchaus nothwendig, da das aus salzsauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelantimon hartnäckig etwas Chlorantimon zurückhält, was bei Gegenwart von Weinsteinsäure nicht der Fall ist.

wobei er bekanntlich auf ein sehr geringes Volumen zusammensinkt.

Zur Zersetzung des Schwefelantimons und zum Auffangen des Schwefelwasserstoffs kann man sich passend eines Apparates bedienen, ähnlich jenem, den Bunsen in seiner bekannten Abhandlung über jodometrische Bestimmungen beschrieben hat. Die Gröfse des Kochkölbchens richtet sich nach der Menge des zu zersetzenden Schwefelantimons; für Quantitäten bis zu 0,3 oder 0,4 Grm. SbS_3 genügt ein Kölbchen von 100 CC. Inhalt; für 0,4 bis 1 Grm. SbS_3 kann der Inhalt desselben 200 CC. betragen. Der kugelförmige Bauch desselben mufs gegen den Hals scharf abgegränzt, der letztere aber mufs ziemlich eng, lang und cylindrisch gestaltet seyn. Die als Vorlage dienende Retorte hat im Halse zwei starke kugelförmige Erweiterungen. Der Bauch derselben wird mit luftfreiem Wasser angefüllt, dem man je nach der Menge des zu zersetzenden Schwefelantimons 30 bis 50 CC. Aetzammoniakflüssigkeit zufügt.

Nachdem das Schwefelantimon in den Kolben eingebracht ist, übergiefst man dasselbe mit einer zur Zersetzung mehr als hinreichenden Menge Salzsäure, der man $\frac{1}{5}$ ihres Volumens Wasser beigemischt hat, applicirt sofort die Gasleitungsröhre und schreitet zur Destillation.

Die Flüssigkeit in der Vorlage mufs auch nach beendigter Destillation noch alkalisch reagiren. Sie bleibt solange in der Retorte, bis sie völlig erkaltet ist, wird dann schnell in eine Maafsflasche übertragen und je nach der Menge des zersetzten Schwefelantimons zu $\frac{1}{2}$ oder zu 1 Litre mit luftfreiem Wasser aufgefüllt. Einen Theil dieser Flüssigkeit, $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{10}$, bringt man zur Messung. Man überträgt diefs Quantum in ein Becherglas, verdünnt mit dem gleichen oder dem doppelten Volumen an luftfreiem Wasser und fügt, nachdem man ein Streifchen Lackmuspapier in die Flüssigkeit gebracht, verdünnte Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu. Auf Zusatz von Stärkelösung wird dann sofort mit Iodlösung die Messung in bekannter Weise ausgeführt.

Bezeichnet man mit a die einem Cubikc. der Iodlösung entsprechende Menge Schwefelwasserstoff, mit t die Zahl der verbrauchten Cubikc. Iodlösung, so ergiebt sich der Werth für Antimon $x = \frac{Sb}{3HS} \cdot at$.

Zur Prüfung der Methode wurden 0,326 Grm. reiner Antimonglanz (von Arnsberg) durch Salzsäure zersetzt und der Schwefelwasserstoff in der oben angedeuteten Weise gemessen

$$a = 0{,}000803. \quad t = 123{,}5.$$

Berechnet:		Gefunden:
71,48 Proc.	Antimon	71,74 Proc.
28,52 »	Schwefel	
100,00.		

Einen höheren Grad von Genauigkeit als nach der hier beschriebenen Methode erreicht man, wenn man das bei der Zersetzung des Schwefelantimons entwickelte Schwefelwasserstoffgas in einer Auflösung von arsenigsaurem Natron auffängt und den Rest der arsenigen Säure mit Iodlösung zurückmifst.

Bekanntlich hat zuerst Mohr die Combination von arseniger Säure in alkalischer Lösung mit Iod vorgeschlagen und hat derselben in vieler Beziehung den Vorzug vor der Bunsen'schen Methode vindiciren zu müssen geglaubt. Ich kann dem nicht unbedingt beistimmen. Will man einmal an dem ursprünglichen Verfahren von Bunsen eine Aenderung vornehmen, wozu höchstens wegen der starken Verdünnung und der leichten Veränderlichkeit der schwefligen Säure einiger Grund vorhanden ist, so scheint mir, dafs das unterschwefligsaure Natron vor dem arsenigsauren den Vorzug verdient. Die von Mohr [1]) gegen jenes vorgebrachten Gründe sind nicht ganz stichhaltig. Dafs dasselbe durch Chlor anders als durch Iod zersetzt wird, ist ohne Bedeutung, da es bei der Messung nie mit freiem Chlor, stets nur mit Iod in Berührung kommt; der mit seiner Anwendung verbundene Verbrauch an Iodkalium ist um so weniger zu scheuen, als zu iodometrischen Bestim-

1) Lehrbuch I. 389.

mungen nur verhältnifsmäfsig kleine Mengen von Substanz angewendet zu werden pflegen; dafs dasselbe sich in saurer Lösung nicht unverändert hält, ist gleichfalls ohne Nachtheil, da es stets in neutraler Lösung aufbewahrt wird, und nur während der kurzen Zeit der Messung mit einer sauren Flüssigkeit in Berührung kommt. Dagegen liegt in der Giftigkeit der arsenigen Säure ein sehr triftiger Grund, dieselbe von der allgemeinen Anwendung für maafsanalytische Zwecke so lange auszuschliefsen, als anderweitig geeignete Ersatzmittel dafür geboten werden können.

Nur wenn es sich um die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs handelt, mufs ich der Anwendung der arsenigen Säure entschieden das Wort reden. Sie bietet in diesem Falle unverkennbare Vortheile und gestattet eine Schärfe der Messung, wie sie unter Anwendung anderer Mittel schwerlich erreichbar seyn dürfte.

Das oben beschriebene Verfahren ändert sich nun bei Anwendung von arseniger Säure in folgender Weise.

Zur Zersetzung des Schwefelantimons und zum Auffangen des Schwefelwasserstoffs kann derselbe Apparat benutzt werden. Als Vorlageflüssigkeit (in der Retorte) dient die Lösung der arsenigen Säure. Diese bereitet man sich durch Auflösen einer beliebigen Menge durch Umsublimiren gereinigter arseniger Säure in Wasser, unter Zusatz von reiner Natronlösung bis zur neutralen oder schwach alkalischen Reaction. Man giebt dieser Lösung eine Stärke, bei der sie im CC. etwa 0,005 — 0,006 Grm. arsenige Säure enthält und vergleicht sie mit einer Iodlösung, deren Gehalt an Iod genau bekannt ist[1]). Sie wird je nach der Menge des zu zersetzenden Schwefelantimons zu 50, 100 oder 200 CC. angewandt. Die letztere Quantität würde noch genügen, um das aus 1,5 Grm. Schwefelantimon entwickelte Schwefelwasserstoffgas vollständig zu zersetzen.

Durch das mit dem Schwefelwasserstoff in die Vorlageflüssigkeit einströmende salzsaure Gas nimmt diese bald eine

1) Es geschieht diefs am Besten so, dafs man einer bestimmten Menge der Arseniklösung zuerst einige Tropfen Salzsäure bis zur sauren Reaction, dann *zweifach-kohlensaures* Natron im Ueberschufs, etwas Stärkelösung *und endlich Jodlösung* zusetzt.

saure Reaction an und es findet dann sogleich die Ausscheidung von Schwefelarsenik statt. Die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs ist schnell und vollständig. Chlorantimon geht bei der Destillation, wenn diese nicht unnützer Weise zu lange fortgesetzt wird, *nicht* in die Vorlage über. Ebensowenig treten flüchtige organische Substanzen auf, die sich möglicher Weise bei der Einwirkung der kochenden Salzsäure auf das Papier des Filtrums hätten bilden und die bei der späteren Messung für sich reducirend auf die Iodlösung hätten einwirken können [1]).

Sobald die Vorlageflüssigkeit auf die gewöhnliche Temperatur erkaltet ist, wird sie in eine Maafsflasche übertragen, etwas Weinsteinsäure-Lösung zugefügt und bis zur Marke aufgefüllt [2]). Von dieser Flüssigkeit wird nach der Filtration ein bestimmter Theil abgemessen und darin nach Uebersättigung mit zweifach-kohlensaurem Natron der Gehalt an arseniger Säure durch Iodlösung bestimmt.

Die Berechnung der gesuchten aus den beobachteten Werthen ist äufserst einfach. Bezeichnet man das der angewandten Arsenlösung entsprechende Volumen Iodlösung mit V, das der Arsenlösung nach stattgehabter Destillation entsprechende Volumen Iodlösung mit v und die in 1 CC. der Iodlösung enthaltene Iodmenge mit a, so ist die gesuchte Antimonmenge $x = \frac{Sb}{2J}(V - v)a$.

Die folgenden Bestimmungen beweisen die Brauchbarkeit der Methode.

1) Beim Kochen eines Papierfiltrums (von zwei Zoll Radius) mit Salzsäure wurden die entwickelten Dämpfe in Wasser aufgefangen, dem 8 CC. Arsenlösung (10 CC. = 23,3 CC. Iodlösung) zugesetzt waren. Nach der Destillation gebrauchte die Arsenlösung (auf Zusatz von zweifach kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction und von Stärke) 18,7 CC. Iodlösung. Es verhält sich aber 10 : 8 = 23,3 : 18,64.

2) Der hierbei durch das Volumen des in der Flüssigkeit suspendirten Schwefelarseniks bedingte Fehler ist so klein, dafs er in den meisten Fällen und wenn man nicht mit ungewöhnlich grofsen Mengen von Substanz arbeitet, vernachlässigt werden kann.

Das aus salzsauren Lösungen gefällte Schwefelarsenik hält hartnäckig, selbst nach dem Auswaschen, kleine Mengen von Chlor, ohne Zweifel als Chlorarsen, zurück. Diefs ist nicht der Fall, wenn in der Flüssigkeit etwas Weinsteinsäure enthalten ist.

1) 0,200 Grm. reiner Antimonglanz (von Arnsberg) wurden direct gemessen.

10 CC. Arsenlösung = 23,5 CC. Jodlösung.
Angewandt 100 CC. Arsenlösung.

V = 235 CC. v = 184,8 CC. a = 0,006 Grm.

Daraus x = 0,14265 Grm. Antimon.

Berechnet:		Gefunden:	
71,48 Proc.	Antimon	71,33 Proc.	
28,52 »	Schwefel	28,67 »	(a. d. Differenz)
100,00		100	

2) 0,325 Grm. reiner Antimonglanz wurden durch Salzsäure zersetzt, aus der mit Weinsteinsäure versetzten, stark verdünnten Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff das Antimon gefällt und das Schwefelantimon gemessen.

10 CC. Arsenlösung = 23,3 CC. Jodlösung
Angewandt 100 CC. Arsenlösung.

V = 233 CC. v = 151 CC. a = 0,006 Grm.

Daraus x = 0,2329 Grm. Antimon.

Berechnet:		Gefunden:	
71,48 Proc.	Antimon	71,66 Proc.	
28,52 »	Schwefel	28,34 »	(a. d. Differenz)
100,00.		100.	

3) 0,407 Grm. chemisch reines Antimon wurden in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst, Weinsteinsäure zugefügt und das aus der verdünnten Lösung gefällte Schwefelantimnn gemessen.

10 CC. Arsenlösung = 18,25 CC. Jodlösung
Angewandt 150 CC. Arsenlösung

V = 273,75 CC. v = 160,5 CC. a = 0,00758 Grm.

Angewandt:	Gefunden:
0,407 Grm. Antimon	0,4065 Grm. (= 99,87 Proc.)

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dafs die im Vorstehenden beschriebene Methode auch zur Bestimmung des *Schwefelgehaltes* in solchen Verbindungen, die durch kochende Salzsäure zersetzbar sind, mit Vortheil angewandt werden kann.

Berlin, im Juli 1860.

X. *Versuch, krystallisirte Thorerde und Tantalsäure darzustellen; von A. E. Nordenskjöld und J. J. Chydenius.*

(Mitgetheilt von d. Verff. aus d. *Öfvers. af K. Vet. Förhandl.* 1860.)

Die zu diesen Versuchen angewandte Thorerde war dargestellt aus dem Orangit, indem man das Mineral durch Chlorwasserstoffsäure zerlegte, die Kieselsäure abschied und mit ätzendem Ammoniak alle damit fällbaren Stoffe niederschlug. Dieser Niederschlag wurde wieder in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisirt und eine beim Kochen gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali hinzugesetzt. Das dadurch ausgefällte Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und Thorerde wurde mit schwefelsaurer Kali-Lösung ausgewaschen, in Wasser gelöst und die Thorerde mit Ammoniak gefällt und ausgewaschen. Da möglicherweise der Niederschlag etwas Kali enthalten und ein Theil der Thorerde ein basisches Salz bilden konnte, so wurde er in Salpetersäure gelöst und die Thorerde abermals mit Ammoniak gefällt, gewaschen und geglüht. Sie war nun schwach gelblich und hatte ein spec. Gewicht von 9,08.

Die Tantalsäure war auf gewöhnliche Weise aus Hjelmit von Nya Kårarfvet dargestellt. Sie war durch Glühen mit einem Gemenge von Schwefel und kohlensaurem Natron befreit von Wolframsäure und Zinnoxyd.

Die Krystallisationsversuche wurden nach der von Ebelmen für ähnliche Untersuchungen angegebenen Weise bewerkstelligt. Es wurde nämlich eine Portion von 2,24 Grm. Thorerde mit dem Vierfachen ihres Gewichts an verglastem Borax, und eine andere Portion von 1,34 Grm. mit dem Doppelten ihres Gewichts an geschmolzener Borsäure gemengt. Die Tantalsäure dagegen wurde in zwei Portionen von 1,5 und 3,0 Grm. mit dem Vierfachen ihres Gewichts an geschmolzenem Phosphorsalz vermengt. Die Thorerde-Gemenge wurden in flache Platinschalen, und die Tantal-

säure-Gemenge in kleine Platintiegel gelegt. Die Platingefäſse wurden, umgeben von Talkerde, in unglasurte Porcellangefäſse gestellt, und diese wiederum in gewöhnliche Thonkapseln, wie sie in den Porcellanfabriken gebraucht werden. Das Ganze wurde in einen der Oefen der Porcellanfabrik zu Rörstrand gebracht, als derselbe gerade im Laufe einer Brennung stand. Die stärkste Hitze in einem solchen Ofen dauert 48 Stunden und die Abkühlung geschieht sehr langsam.

Nur der mit Borax geschmolzene Theil der Thorerde gab Krystalle. Im Boraxglase konnte man zwei Lagen unterscheiden, nämlich oben auf ein durchsichtiges Glas und auf dem Boden der Schale eine undurchsichtige weiſse Masse. In dem klaren Boraxglase fanden sich hie und da einige gröſsere braungefärbte Krystalle eingesprengt, und solche hatten sich auch an die Wand der Schale abgesetzt. Als die Masse mit verdünnter Salzsäure behandelt wurde, blieben die braunen Krystalle ungelöst, ebenso der weiſse Bodensatz, welcher ein schweres hartes Pulver bildete, das sich unter starker Vergröſserung als aus lauter Krystallen bestehend erwies, ganz den gröſseren, braunen, mit bloſsem Auge erkennbaren gleichend. Bedeutend Thorerde, die beim Erkalten nicht aus dem Borax herauskrystallisirt war, fand sich auch in der Chlorwasserstoffsäure gelöst.

Die an der Wand der Platinschale sitzenden Krystalle waren nur von Hexaïdflächen begränzt und bildeten vermuthlich vierseitige, durch basische Endflächen abgestumpfte Prismen. Die losen Krystalle dagegen hatten das in Fig. 7 Taf. VIII abgebildete Ansehen. Die Prismen waren hier nicht angestumpft durch basische Endflächen, sondern von einer, wenigstens gewöhnlicherweise einspringenden, traubigen vierseitigen Pyramide, und die Krystalle glichen also den gewöhnlichen ausgehöhlten Bildungen beim Kochsalz. Bei den Thorerde-Krystallen wurden diese einspringenden Pyramiden jedoch nur an zwei einander gegenüberliegenden Seiten angetroffen, und diese Pyramiden waren auch allzu traubig, um auf das reguläre System zurückgeführt werden

zu können. Noch weniger schienen diese Krystalle durch eine Zwillingsbildung zu entstehen, denn man konnte bei Untersuchung einiger der einfachen Krystalle keine anderen einspringenden Winkel bemerken als die, welche von den besagten Pyramiden herrührten. Sie dürften daher als dem tetragonalen System angehörig betrachtet werden müssen, obgleich die Pyramidenflächen durch ein analoges Verhalten, wie es beim Kochsalz stattfindet, nicht aus-, sondern einspringend sind. Andere Flächen als $m = \infty p$ und $n = p$ konnten an diesen Krystallen nicht bemerkt werden. Die einspringende Pyramidenfläche bildete mit der Prismenfläche einen Winkel = 77° 30′ [1]).

Die Neigung zwischen der ausspringenden Pyramide und dem Prisma würde folglich = 102° 30′ gewesen seyn.

Diese Winkel führen zu dem Axenverhältnifs

$$a : c = 1 : 0{,}1568,$$

welches Verhältnifs wiederum giebt:

$$\begin{aligned} n : n' &= 162^\circ\ 24' \\ n : n'' &= 155\quad 0 \\ m : n &= 102\quad 30. \end{aligned}$$

Die Thorerdekrystalle sind sehr oft so regelmäfsig ausgebildet wie die vollständigsten Krystallmodelle. Zuweilen sind sie indefs zu platten Parallelepipeden oder Tafeln ausgebreitet. Durchkreuzungs-Zwillingskrystalle kommen oft vor, obwohl es nicht möglich war, die Lage derselben zu bestimmen.

Diese Betrachtungsweise der Thorerdekrystalle wird dadurch noch wahrscheinlicher, dafs, wenn sie richtig ist, die Thorerde isomorph wird mit Zinnoxyd und Titansäure (Rutil), auch, wenn G. Rose's Betrachtungsweise des Zirkons und der Zirkonerde richtig ist, mit Zirkonerde. Bei diesen Stoffen verhalten sich:

1) Bei der Thorerde und der Tantalsäure wurden die Winkel mittelst eines an einem Nachet'schen Mikroskop befestigten Oculargoniometers gemessen. Sie sind also nur approximativ.

Zinnoxyd $a : \frac{1}{4}c = 1 : 0{,}1679;\ \infty p : \frac{1}{4}p \ldots 103^{0}\ 21'$
Rutil $a : \frac{1}{4}c = 1 : 0{,}1610;\ \infty p : \frac{1}{4}p \ldots 102\ \ 50$
Zirkon $a : \frac{1}{4}c = 1 : 0{,}1601;\ \infty p : \frac{1}{4}p \ldots 102\ \ 46$
Thorerde $a : c = 1 : 0{,}1568;\ \infty p : p \ldots 101\ \ 30.$

Die bei der Thorerde vorkommende Pyramidenfläche $\frac{1}{4}p$ findet man auch bei den Krystallen des Zinnerzes von Pitkäranta.

Wenn diese Annahme rücksichtlich der Krystallform richtig ist, mufs die Thorerde angesehen werden nicht als $\dot{Th}$ oder $\dddot{Th}$, sondern als $\ddot{Th}$.

Das specifische Gewicht der eben beschriebenen Thorerdekrystalle wurde durch zwei Bestimmungen = 9,21 und 9,20 erhalten.

Nachdem sie gepülvert worden, lösten sie sich träge in Schwefelsäure. Als 0,4642 Grm. mit Schwefelsäure behandelt wurden, lösten sich 0,2757, und mit Ammoniak wurde ein Niederschlag von Thorerde = 0,2760 erhalten. Die Krystalle bestanden folglich aus reiner Thorerde.

Das geschmolzene Gemenge von Tantalsäure und Phosphorsalz bildete ebenfalls zwei verschiedene Lagen, nämlich oben eine durchsichtige und am Boden des Tiegels eine weifse undurchsichtige. Einige mit dem Auge erkennbare Krystalle konnten nicht bemerkt werden. Als das Phosphorsalzglas mit verdünnter Salzsäure behandelt wurde, bildete die ganze Masse eine steife Gallerte. Als mehr Wasser hinzugesetzt und das Ganze stark umgerührt wurde, schied sich indefs leicht ein schweres, auch bei starker Vergröfserung nicht krystallinisch erscheinendes Pulver ab, nebst einigen gröfseren, auch sehr schweren Krystallnadeln, welche sich durch Schlämmen leicht befreien liefsen von dem äufserst gallertartigen, durch die Salzsäure aus dem Phosphorsalz abgeschiedenen Tantalsäurehydrat. Diese Krystalle hatten offenbar ein sehr hohes spec. Gewicht, aber zur Bestimmung desselben reichte ihre Menge nicht aus. Sie lösten sich nicht in Säuren und vor dem Löthrohr verhielten sie sich ganz wie Tantalsäure. In Phosphorsalz lösten sie sich, sowohl in der *Oxydations*- als Reductionsflamme, zu einer

klaren farblosen Perle, und mit Borax gaben sie ein Glas, welches leicht unklar geflattert werden konnte. Ungeachtet, wegen Mangels an Material, eine vollständige Untersuchung mit denselben nicht vorgenommen werden konnte, dürfte man sie doch, theils nach ihrer Bildungsweise, theils nach den angeführten Reactionen, als aus reiner Tantalsäure bestehend ansehen können.

Die Krystalle Fig. 8, Taf. VIII, bildeten durchsichtige, farblose rhombische Prismen ($\infty p = m$), welche durch eine der längeren Diagonalen parallelen Domafläche ($\bar{p} \infty = n$) abgestumpft waren. Ueberdiefs kamen $3\bar{p} \infty (o)$ und $4\breve{p} \infty (q)$ vor, jedoch minder gut ausgebildet.

$$a : b : c = 1 : 0,8288 : 0,8239$$

	gemessen:	berechnet:
$m : m'$ ...	100° 42'	100° 42
α ...	122 23	122 23
β ...	154	152 17
γ ...	156	158 29
$n : n'$ ...		90 20
$o : o'$ ...		146 37
$q : q'$ ...		146 14

Zuweilen kommen auch Zwillingskrystalle vor, wie es scheint, von zweierlei Art, nämlich theils mit p, theils mit $2p$ zur Zwillingsfläche und mit ∞p zur gemeinsamen Fläche.

Da sich die Tantalsäure als stöchiometrisch gleich zusammengesetzt mit der Titansäure ansehen läfst, so könnte man vermuthen, dafs die genannten Krystalle isomorph wären mit der rhombischen Form der Titansäure, dem Brookit. Dieses ist jedoch nicht der Fall. Aus den von Miller gegebenen Winkeln kann man für den Brookit folgendes Axenverhältnifs berechnen

$$a : b : c \begin{cases} = 1 & : 0,8416 : 0,9422 \\ = 1,1882 : 1 & : 1,1195 \\ = 1,0614 : 0,8932 : 1 \end{cases}$$

Diese Axenwerthe scheinen nicht mit den vorhin angegebenen Axen der Tantalsäure in einem einfachen Verhältnisse zu stehen.

XI. *Zur Theorie der Beugungserscheinungen; von G. R. Dahlander,*

Lehrer der Physik an der höheren Gewerbschule zu Gothenburg.

Bei der mathematischen Theorie von der Beugung des Lichtes hat man bisher beinahe ausschliefslich nur diejenigen Erscheinungen behandelt, die durch das Fallen des Lichtes durch kleine Oeffnungen entstehen, deren Form durch geradlinige Figuren bestimmt wird. Durch die berühmte Arbeit von Schwerd »Die Beugungserscheinungen« kann auch dieser Theil der Lichtbewegung als beinahe abgeschlossen betrachtet werden. Weniger entwickelt ist dagegen noch die Beugungstheorie bei dem Durchgange des Lichtes durch kleine Oeffnungen, deren Form durch Curven bestimmt wird, und, soweit mir bekannt, ist der Kreis die einzige Curve, welche man in dieser Hinsicht bisher untersucht hat. Aber die Art, in der Schwerd bei dieser Untersuchung zu Wege geht, indem er nämlich den Kreis als ein Vieleck mit einer grofsen Anzahl von Seiten betrachtet, ist eine solche, dafs man keinen Anlafs hat zu hoffen, dafs dieselbe mit ihrer Anwendung auf andere Curven es möglich machen werde, einfache Gesetze in Betreff der Lichtbewegung bei weniger einfachen Formen der beugenden Oeffnungen aufzufinden.

In der folgenden Abhandlung werde ich nun zuerst zwei einfache Theoreme über die Beugung des Lichtes beweisen, welche mir geeignet scheinen, die Behandlung mehrerer hierher gehörigen Probleme in hohem Grade zu erleichtern, und dann werde ich die Anwendung dieser Theo-

reme auf die Untersuchung der Lichtbeugung bei ellipsenförmigen Oeffnungen zeigen. Angenommen wird wie gewöhnlich, dafs die einfallenden Lichtwellen eben seyen, dafs die Oeffnung in einem ebenen Schirm genommen sey, und dafs die Beugungserscheinung durch ein Fernrohr oder auf einem Schirm beobachtet werde, der in einer solchen Entfernung von der Oeffnung aufgestellt ist, dafs man die Strahlen, die von verschiedenen Punkten der Oeffnung auf einen Punkt auf den Schirm fallen, als parallel ansehen kann.

1) *Bei der Beugung des Lichtes durch eine Oeffnung, deren Form durch eine Curve mit Mittelpunkt bestimmt wird, hat der hindurchfallende und in einer gewissen Richtung gebeugte Lichtstrahl dieselbe Phase wie ein Lichtstrahl, welcher direct von dem Mittelpunkt der Curve in der fraglichen Richtung gefallen ist.*

Beweis. Man nimmt $ACFK$ (Fig. 9 Taf. VIII) als die beugende Oeffnung an, deren Mittelpunkt O ist, und ferner, dafs die einfallenden Lichtwellen die Ebene der Oeffnung in der Richtung von Linien schneiden, welche parallel mit MN sind, sowie dafs NP die Durchschnittslinie einer gegen die in einer gewissen Richtung gebeugten Strahlen winkelrecht stehenden Ebene und der Oeffnungsebene ist. Ferner nimmt man zwei gleiche Flächenelemente bei R und S an, welche mit Bezug auf O symmetrisch in der beugenden Oeffnung belegen sind, sowie auch Linien, die durch R und S parallel mit MN und NP gezogen sind. Jeder Punkt auf der Linie TK hat dann denselben winkelrechten Abstand von der durch MN gehenden einfallenden Lichtwelle und dasselbe Verhältnifs findet auch mit jedem Punkte auf der Linie DG statt. Die auf den Linien LH und BE befindlichen Punkte haben wiederum denselben Abstand auf der durch NP gehenden und gegen den gebeugten Strahl winkelrechten Ebene. Läfst man nun die in der Figur mit p, p' und p'' bezeichneten Linien den Abstand der Punkte O, R und S von der durch MN gehenden Ebene, sowie die mit q, q' und q'' bezeichneten den

Abstand derselben Punkte von der durch NP gehenden Ebene vorstellen, so kann man mit $p+q$, $p'+q'$ und $p''+q''$ den Weg bezeichnen, den die durch die Punkte O, R und S gehenden parallelen Lichtstrahlen zwischen den beiden genannten Ebenen zurückgelegt haben. Sucht man nun den Wegunterschied der durch R und S fallenden Strahlen in Bezug auf den durch O fallenden Strahl, so findet man bei Beachtung der durch die Figur unmittelbar gegebenen Verhältnisse $p=\frac{p'+p''}{2}$ und $q=\frac{q'+q''}{2}$, dafs der Wegunterschied für R ist $\frac{p'+q'}{2}-\frac{p''+q''}{2}$ und für S ist $\frac{p''+q''}{2}-\frac{p'+q'}{2}$, oder dafs die Wegunterschiede der beiden symmetrisch belegenen Strahlen mit Bezug auf O gleich sind, aber entgegengesetzte Zeichen haben. Um die entsprechenden Phasenunterschiede zu erhalten, mufs man die Wegunterschiede mit $\frac{2\pi}{\lambda}$ multipliciren, wo dann λ die Wellenlänge bezeichnet. Nimmt man nun an, dafs die Linie AB (Fig. 10 Taf. VIII) ihrer Länge und Richtung nach die Amplitude eines Aethermolecüls auf dem betrachteten durch O (Fig. 9) fallenden Lichtstrahl ist, und sind CD und EF zwei gleiche Linien, welche die Amplitude und Richtung der in derselben ebenen Lichtwelle auf den Strahlen durch R und S befindlichen Aethermolecüle bezeichnen, so müssen die Winkel DGB und $BGF=\frac{2\pi}{\lambda}\left(\frac{p'+q'}{2}-\frac{p''+q''}{2}\right)$ seyn. Der Punkt G bezeichnet hierbei die Projection des resultirenden Lichtstrahls. Da man nun, wie bekannt, Amplituden nach denselben Gründen zusammensetzen kann wie Kräfte, so folgt daraus, dafs der aus den beiden Strahlen durch R und S zusammengesetzte Lichtstrahl dieselbe Phase wie der durch O fallende Strahl haben mufs. Für jedes andere Paar von mit Bezug auf O symmetrisch belegenen, gleichen Flächenelementen der beugenden Oeffnungen findet man, dafs ihre Resultante dieselbe Phase wie der Strahl hat, welcher direct von Q geht und man kann hieraus leicht die Richtigkeit des aufgestellten Satzes finden.

Dieser Satz kann unter andern Anwendungen auch beim Kreise, bei der Ellipse, sowie bei Parallelogrammen und regelmäſsigen Vielecken mit einer geraden Anzahl Seiten angewandt werden. Was das Parallelogramm betrifft, so hat schon Billet in seinem »*Traité d'Optique Physique*« *T.* 1, *p.* 217 angemerkt, daſs die Phase des Resultantstrahles dem Strahl entspricht, welcher durch den Schneidepunkt der Diagonalen geht, obgleich er dieses in einer ganz andern Weise herleitet als in dem Obigen.

Aus dem entwickelten Satze kann man einen andern herleiten über die Intensität eines in einer gewissen Richtung gebeugten Lichtstrahls. Bezeichnet man nämlich das Flächenelement mit $d\alpha$ und erinnert sich, daſs die Resultante gleich ist der Summe der in die Richtung der Resultanten fallenden Projectionen der Componenten, so findet man 2) *die Intensität des in einer gewissen Richtung gebeugten Lichts wird bezeichnet mit* $\left[2\int\cos\frac{2\pi}{\lambda}\left(\frac{p'+q'}{2}-\frac{p''+q''}{2}\right)d\alpha\right]^2$, *wenn man die Intensität des durch die Einheit des Flächenmaaſses direct gegangenen Lichtes als Einheit annimmt.*

Es soll nun die Anwendung des oben erwähnten Satzes auf die Untersuchung der Beugung des Lichtes durch eine elliptische Oeffnung gezeigt werden, wobei angenommen wird, daſs die einfallenden Lichtwellen mit der Fläche der Oeffnung parallel seyen. Lasse man Fig. 11 Taf. VIII diese elliptische Oeffnung vorstellen, sowie NP die Durchschnittslinie einer gegen die Richtung des betrachteten Lichtstrahls winkelrecht stehenden Ebene und der Ebene der Oeffnung; nimmt man ferner an, daſs die Linie NP die Ellipse tangire, welches man dieselbe immer durch eine passende Wahl der winkelrechten Ebene thun lassen kann. Lasse man MN eine solche Linie in der Fläche der Oeffnung seyn, daſs NP und MN die Richtung zweier conjugirten Diameter zur Ellipse bestimmen, AF parallel mit NP und CJ mit NM. Die Lichtstrahlen, welche parallel von Punkten der Oeffnung ausgehen, die sich auf einer mit NP parallelen Linie befinden, müssen natürlich dieselbe Phase haben. Die

Richtung der Lichtstrahlen kann bestimmt werden durch die Länge $2a'$ des Diameters CJ in der Ellipse, welcher parallel mit NM ist, und durch den Winkel $MNT = \varphi$, der gebildet wird von der Linie MN, welche parallel mit dem Conjugat-Diameter CJ ist, und von einer Linie NT, welche den Punkt N verbindet mit dem Schneidepunkt D einer vom Punkt B auf MN in der Richtung des Lichtstrahls gezogenen Linie und der gegen den Strahl durch NP winkelrecht gelegten Ebene. Dieses Coordinatsystem ist ganz besonders bequem anzuwenden.

Die Gleichung für die Ellipse, angewandt auf die erwähnten Conjugatdiameter, ist $a'^2 y^2 + b'^2 x'^2 = a'^2 b'^2$. Betrachtet man ein Flächenelement $2y \sin v dx$, dessen Punkte alle denselben Abstand von der gegen die Lichtstrahlen winkelrecht liegenden Ebene haben, so entspricht dasselbe dem Flächenelemente $d\alpha$ in dem Ausdrucke der Lichtintensität. Die entsprechende Phase ist $\frac{2\pi}{\lambda}(q'-q'') = -\frac{2\pi x \sin\varphi}{\lambda}$. Bezeichnet man die Intensität mit J, so erhält man daher

$$\sqrt{J} = 4b' \sin \int_0^{a'} \sqrt{1 - \frac{x^2}{a'^2}} \cos \frac{2\pi x \sin\varphi}{\lambda}\, dx.$$

Nehmen wir dabei an $\frac{x}{a'} = y$, sowie $\frac{2\pi a' \sin\varphi}{\lambda} = m$ und den Flächeninhalt der Ellipse $= A$, so erhält man

$$\sqrt{J} = \frac{4A}{\pi} \int_0^1 \sqrt{1 - y^2} \cos my\, dy.$$

Man findet, dafs die Intensität des Lichtes für alle Richtungen dieselbe bleibt, wo m constant ist und wo auch $a' \sin\varphi$ constant ist, wenn man nur homogenes Licht in Betrachtung zieht. Aber $a' \sin\varphi$ ist die eines durch den Mittelpunkt gehenden Strahles, dessen Länge von der durch die Tangente NP gehenden Fläche begränzt wird. Um die Richtung der Strahlen zu erhalten, welche gleiche Intensität haben, braucht man nur um den Mittelpunkt der Ellipse Sphären mit ungleichen Radien und den ungleichen Wer-

then von m entsprechend zu beschreiben, Tangenten an die Ellipse in ungleichen Punkten zu ziehen und durch diese Tangenten Ebenen zu legen, welche eine von den Sphären tangiren; diejenigen Strahlen, die gegen diese Ebenen winkelrecht sind, haben dann dieselbe Lichtintensität. Mit Hülfe der descriptiven Geometrie würde man diese Richtungen für gleiche Intensität leicht construiren können; noch leichter aber kann das dadurch geschehen, dafs man den Durchschnitt zwischen den mit gleicher Intensität gebeugten Strahlen und einer Ebene bestimmt, die parallel mit der Ebene der Oeffnung und vor derselben gezogen ist; das giebt auch die Formen bei den Curven, welche die Lichtmaxima und die Lichtminima ausmachen, wo man das Beugungsphänomen auf einem Schirm beobachtet, der in einem bedeutenden Abstand von der Oeffnung vor derselben aufgestellt ist. Man lasse nun die Gleichungen der Ellipse auf die Principal-Axen angewandt $a^2 y^2 + b^2 x^2 = a^2 b^2$ seyn, und nehme ferner ein Coordinatensystem im Raume an, dessen Anfang in dem Mittelpunkt der Ellipse ist, x-Axe parallel mit der gröfseren Axe der Ellipse, y-Axe mit ihrer kleineren, sowie z-Axe winkelrecht gegen die vorigen und als positiv in der Richtung des Lichtes genommen.

Die Gleichung für die Sphäre, nach welcher die Ebenen tangirend gezogen werden sollen, ist $x^2 + y^2 + z^2 = k^2$, sowie die Gleichung für eine Tangente an die Ellipse in dem Punkte α, β ist

$$z = 0,\ y + \frac{b^2}{a^2}\frac{\alpha}{\beta}x = \frac{b^2}{\beta}.$$

Eine durch diese Tangente gezogene Ebene hat zur Gleichung

$$y + \frac{b^2}{a^2}\frac{\alpha}{\beta}x + Cz = \frac{b^2}{\beta}.$$

Damit diese Ebene die Spähre tangire, müssen $\frac{dz}{dx}$ und $\frac{dz}{dy}$ für die Ebene und Sphäre gleich seyn. Dadurch erhält man die Gleichungen

$$\frac{b^2}{a^2}\frac{\alpha}{\beta}\frac{1}{C} = \frac{x'}{z'} \text{ und } \frac{1}{C} = \frac{y'}{z'},$$

wo dann x', y', z' Coordinaten für die Tangirungspunkte sind. Diese Coordinaten müssen den Gleichungen

$$x'^2+y'^2+z'^2=k^2 \text{ und } y'+\frac{b^2}{a^2}\frac{\alpha}{\beta}x'+Cz'=\frac{b^2}{\beta}$$

noch weiter genügen. Aus diesen vier Gleichungen kann man C sowie die drei Coordinaten für den Tangirungspunkt, welcher hier in Frage kommt, bestimmen, und diese sind

$$z'=\frac{k}{b^2a^2}\sqrt{b^4a^4-k^2(a^4\beta^2+b^4\alpha^2)}$$

$$y'=\frac{\beta k^2}{b}$$

$$x'=\frac{\alpha k^2}{a^2}.$$

Die Gleichungen für eine Linie, welche durch den Anfangspunkt und durch den Tangirungspunkt geht, werden demnach

$$y=\frac{a^2}{b^2}\frac{\beta}{\alpha}x$$

$$z=\frac{1}{b^2k\alpha}\sqrt{b^4a^4-k^2(a^4\beta^2+b^4\alpha^2)}\,x$$

Eliminirt man nun α und β aus diesen beiden Gleichungen sowie aus der Gleichung $a^2\beta^2+b^2\alpha^2=a^2b^2$, so erhält man die Gleichung für die Kegelfläche der durch den Mittelpunkt gehenden Strahlen mit gleicher Intensität. Diese Gleichung ist

$$k^2(x^2+y^2+z^2)-(a^2x^2+b^2y^2)=0.$$

Sucht man den Durchschnitt dieser Kegelfläche und der Ebene $z=l$, so erhält man dessen Gleichung, angewandt auf x- und y-Axen parallel mit dem vorigen, und deren Anfang liegt in dem Schneidepunkte zwischen den Raumcoordinaten, z-Axe und der Ebene, welche ist

$$y^2(b^2-k^2)+x^2(a^2-k^2)=k^2l^2.$$

Ist $a>b>k$, so ist das die Gleichung für eine Ellipse, deren gröfsere Axe $=\frac{2kl}{\sqrt{b^2-k^2}}$ und kleinere Axe $=\frac{2kl}{\sqrt{a^2-k^2}}$

ist. Ist $a > b = k$, so ist das die Gleichung für zwei gerade Linien, parallel mit der y-Axe, mit einem Abstand $\pm \frac{2kl}{\sqrt{a^2-k^2}}$ von derselben. Ist endlich $a > k > b$, so ist das die Gleichung für eine Hyperbel, deren Transversalaxe mit der x-Axe zusammenfällt. Man kann sich nun einen klaren Begriff von der Form der Curven machen, welche von den Lichtmaxima und den Lichtminima auf einem vor die Oeffnung gestellten Schirm gebildet werden. Bei den inneren Theilen der Beugungsfigur sind sie Ellipsen, deren grössere Axen parallel mit der kleineren Axe der elliptischen Oeffnung sind und deren Excentricität nach aufsen hin vergröfsert wird. Sie werden darauf Hyperbeln, deren Asymptoten nach aufsen immer spitzere Winkel mit einander bilden.

Um die Intensität der ungleichen Lichtmaxima zu bestimmen, könnte man den numerischen Werth von

$$\frac{4A}{\pi}\int_0^1 \sqrt{1-y^2}\cos my\, dy$$

für die ungleichen Werthe von m berechnen; aber in der Sache selbst ist das überflüssig, weil diese Lichtmaxima dieselbe Intensität haben wie die entsprechenden, die bei dem Gange des Lichtes durch eine kreisförmige Oeffnung von demselben Flächeninhalt entstanden sind. Dafs es sich so verhält, ersieht man sogleich aus dem für die Intensität gefundenen Ausdruck und dieses bestimmt eine neue merkwürdige Eigenschaft in Rücksicht auf die Beugung des Lichtes durch eine ellipsenförmige Oeffnung. Man kann deshalb, um die Lage und Intensität der Lichtmaxima zu finden, die von Schwerd für den Kreis berechneten Tabellen benutzen.

Gothenburg, den 24. Mai 1860.

XII. *Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Zinkoxydlösungen von verschiedener Concentration; von W. Wernicke.*

Wie schon lange bekannt ist, werden neutrale oder basische Lösungen von essigsaurem Bleioxyd durch Kohlensäure in der Art partiell zersetzt, dafs sich kohlensaures Bleioxyd und freie Essigsäure bildet, und zwar ist der Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd um so bedeutender, je verdünnter die Flüssigkeit ist. Es liefs sich leicht vermuthen, dafs auch andere Verbindungen, namentlich Zinksalze mit starken Säuren, die bekanntlich in neutraler Lösung durch Schwefelwasserstoff eine partielle Zersetzung erleiden, unter der Einwirkung dieses Agens analoge Erscheinungen darbieten würden. Mehrere Versuche, welche so angestellt wurden, dafs man vermittelst eines geeigneten Apparates einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zwei Stunden lang durch neutrale Lösungen von schwefelsaurem Zinkoxyd leitete, dessen Zusammensetzung wegen des Krystallwassers des angewandten Salzes vorher durch mehrfache Analysen ermittelt war, haben gezeigt, dafs die Niederschläge, unter sonst gleichen Umständen, sehr bedeutend mit dem Grade der Verdünnung der Lösungen zunehmen. Die beiden folgenden Tabellen enthalten die Hauptresultate der Versuche. Tab. I giebt die Gewichtsmengen des zu jeder Lösung verwandten schwefelsauren Zinkoxyds und Wassers an, sowie die in den Niederschlägen gefundenen Quantitäten von Zinkoxyd. Tab. II enthält die Zahlen, welche die Concentration der angewandten Lösungen ausdrücken und daneben die Verhältnisse des im Niederschlage enthaltenen Zinkoxyds zum ganzen in der unzersetzten Lösung enthaltenen Zinkoxyd.

Tab. I.

	Schwefelsaures Zinkoxyd.	Gelöst in Wasser	ZnO im Niederschlag.
I.	77,2898 Grm.	61,335 Grm.	1,2148 Grm.
II.	62,5926 »	100,050 »	1,5409 »
III.	39,6927 »	121,798 »	1,9404 »
IV.	33,2605 »	166,979 »	2,0962 »
V.	45,2509 »	466,378 »	3,1240 »
VI.	40,7280 »	825,840 »	3,8684 »
VII.	10,8986 »	845,476 »	1,5810 »

Tab. II.

	Neutrales Salz.	Gelöst in Wasser.	Verhältnifs des ZnO im Niederschlag zum ganzen ZnO.
I.	1 Theil	0,7793 Grm.	0,05526 Grm.
II.	1 »	1,5750 »	0,08640 »
III.	1 »	3,0381 »	0,1719 »
IV.	1 »	4,9730 »	0,2215 »
V.	1 »	10,220 »	0,2427 »
VI.	1 »	20,110 »	0,3339 »
VII.	1 »	76,95 »	0,5096 »

Aus der Tabelle II sieht man, dafs die Quantität des in einer neutralen Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff gefällten Niederschlages beträchtlich durch den Grad der Verdünnung modificirt wird. Während z. B. bei der concentrirten Lösung I noch nicht $\frac{1}{17}$ des darin enthaltenen Zinkoxyds gefällt wurde, betrug der Niederschlag in der Lösung VI mehr als $\frac{1}{3}$, in der Lösung VII sogar mehr als die Hälfte; der aus der concentrirten Flüssigkeit I erhaltene Niederschlag war noch nicht der neunte Theil des aus der verdünnten VII erhaltenen.

Ich will hier noch eines Umstands erwähnen, den man bei allen angestellten Versuchen beobachten konnte, nämlich den, dafs das Entstehen des Niederschlages in den spätern Perioden der Zersetzung der Zinkoxydlösungen eine beträchtliche Zeit erfordert. Nachdem nämlich die Lösungen, wie oben erwähnt, zwei Stunden lang mit Schwefelwasser-

stoff behandelt waren, wurden sie in den folgenden zwei Stunden sich selbst überlassen, damit der Niederschlag sich besser absetze, und dann die Flüssigkeiten in verschliefsbare Flaschen filtrirt. Die ablaufenden, noch viel Schwefelwasserstoff enthaltenden Flüssigkeiten waren stets vollkommen klar und blieben es auch mehrere Stunden. Erst allmählich äufserte das absorbirte Gas seine Wirkung auf das Zinksalz; nach 8 bis 14 Tagen hatte sich ein kleiner Niederschlag in Form sehr dünner durchsichtiger Blättchen gebildet, welche die Wände des Glasgefäfses bedeckten und bei auffallendem Lichte die schönsten Interferenzfarben zeigten. Die Bildung dieses Niederschlages kann nicht der Temperatur zugeschrieben werden; denn sie fand auf gleiche Weise statt, wenn die Flüssigkeit in einen kälteren oder wärmeren Raum gebracht wurde.

XIII. *Ueber freiwillige Verdampfung; von Dr. Med. Benjamin Guy Babington.*

(Auszug aus d. *Proceed. of the Roy. Soc. Vol. X, p.* 127.)

Die Versuche wurden mit wässerigen Lösungen von Salzen und anderen Stoffen angestellt, und zwar in der Weise, dafs sie, zu gleichem Gewicht, in flachen Schalen von verzinntem Kupferblech, mit ebenem Boden und senkrechter Wand, auf eine Waage gestellt, und nach einiger Zeit abermals gewägt wurden. Aehnliche Versuche wurden mit reinem Wasser unternommen und bei allen die Temperatur (welche die gewöhnliche war) möglichst gleich gehalten. Die erlangten Resultate waren folgende:

1) Bei vielen Lösungen wird die Verdampfung, verglichen mit der des Wassers, verzögert.
2) Diese Verzögerung steht (bei einer derselben Art von Lösung) im Verhältnifs zur Menge des gelösten Salzes.

3) Dieselbe ist ungleich bei verschiedenen Salzen oder anderweitigen Stoffen.
4) Sie ist (bei verschiedenartigen Lösungen) unabhängig von dem specifischen Gewicht.
5) Sie hängt auch nicht ab von der Basis der Salze.
6) Vielmehr scheint sie abzuhängen von dem Salzradical oder der Säure, obwohl die Base auch nicht ohne Einflufs ist.
7) Sie ist (im Allgemeinen) bei Salzen mit zwei Aequivalenten Säure gröfser als bei Salzen mit einem Aequivalent.
8) Gewisse Salzlösungen zeigen keine Verzögerung, einige sogar eine Beschleunigung der Verdampfung.

Für den letzten, paradoxen Satz führt er folgende Resultate an.

Gesättigte Lösungen von 1) Kaliumeisencyanür (*ferrocyanate of potassa*), 2) saurem weinsaurem Kali, 3) schwefelsaurem Kupfer, 4) chlorsaurem Kali gaben innerhalb $9^h\,20'$ einen Verlust von resp. 34, 38, 34, 29 Gran, während reines Wasser in derselben Zeit 29 Gran verlor. Das chlorsaure Kali hatte also keine Verzögerung bewirkt.

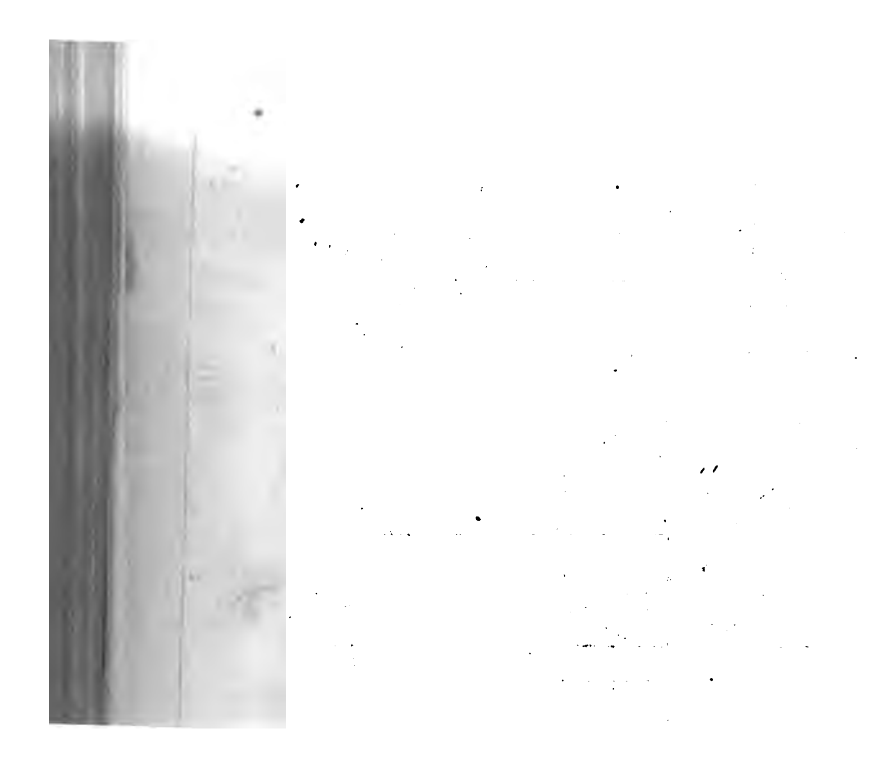
120 Gran von 1) schwefelsaurem Kupfer, 2) Kaliumeisencyanür, 3) kohlensaurem Natron, gelöst in 1200 Gran. Wasser, zeigten nach $15\frac{1}{2}$ Stunden einen Verlust von resp. 1,120, 2,113 und. 3,106 Gran, während reines Wasser in derselben Zeit 4,103 Gran. verlor. Bei allen drei Salzlösungen war also die Verdampfung rascher als bei dem reinen Wasser.

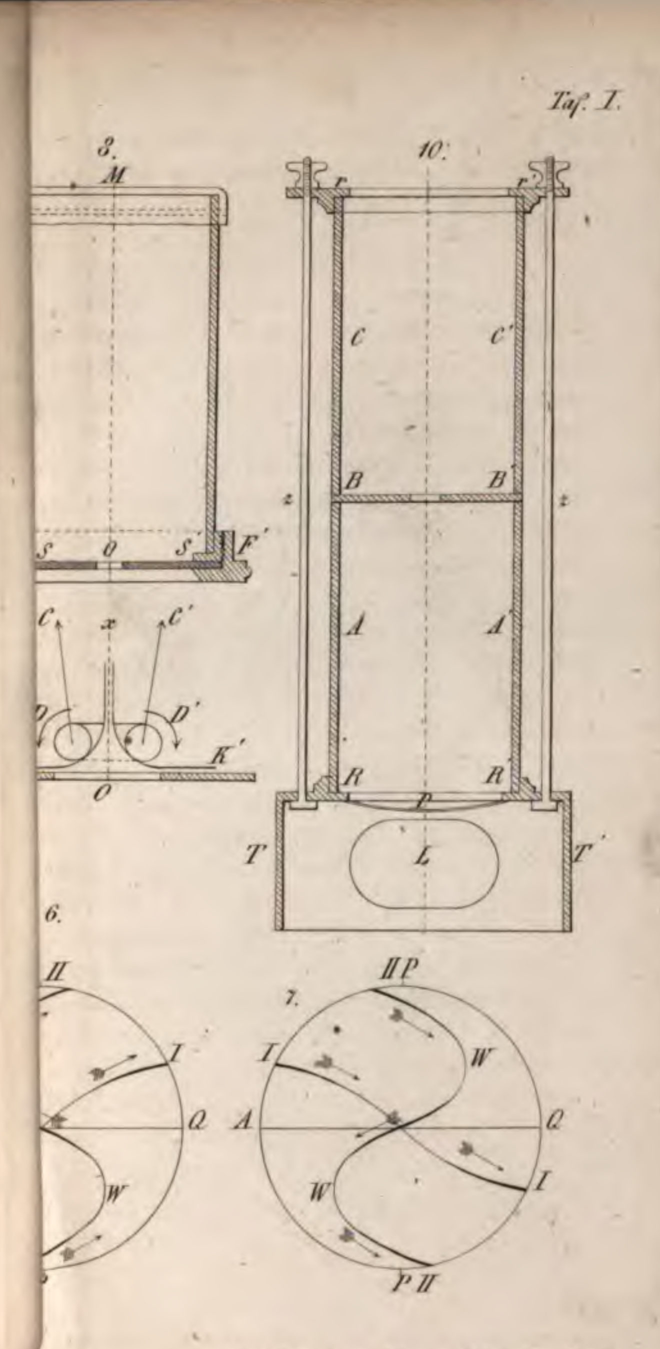
XIV. *Ueber die Dichtigkeit der Gemenge von Alkohol und Wasser; von Hrn. v. Baumhauer.*

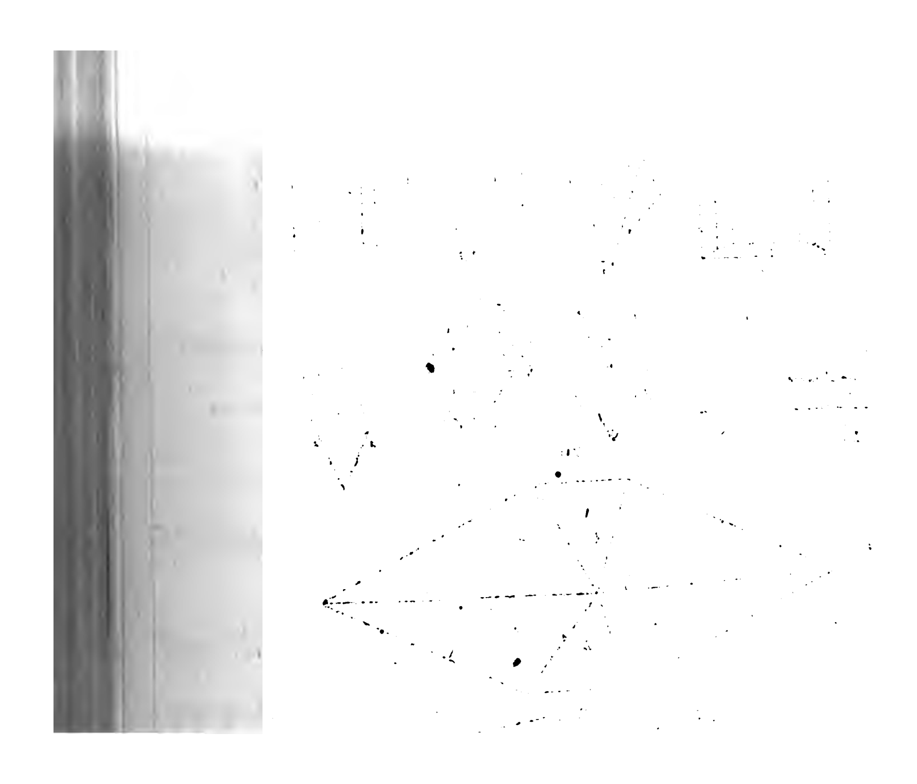
(*Compt. rend. T. L, p.* 591.)

Nachdem der Verfasser sich durch eine längere Beschäftigung mit der Alkoholometrie überzeugt hatte, dafs die bisher allgemein angenommenen Resultate von Gilpin, Lowitz und Gay-Lussac sehr unrichtig sind, unternahm er neue Bestimmungen. Er bediente sich dazu eines vom Dr. Marquart in Bonn bezogenen Alkohols und eines anderen, den er sich in Amsterdam verschafft hatte. Beide wurden erstlich über stark getrocknetes kohlensaures Kali und dann fünf Mal über Aetzkalk rectificirt. So dargestellt hatte der erstere bei 15° C. das specifische Gewicht 0,7946, und der zweite bei ebenfalls 15° C. das von 0,7947, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Dieses Gewicht, welches übereinstimmte mit dem von Pouillet bei einem von Frémy dargestellten absoluten Alkohol gefundenen, änderte sich durch fernere Rectificationen nicht. Die Mengungen wurden bei 15° in wohl graduirten Röhren vorgenommen und das dabei angewandte destillirte Wasser war durch längeres Sieden und durch Erkaltung im Vacuo vollständig von Luft befreit worden. Wägungen des Alkohols und des Wassers dienten zur Controle dieser Messungen. Die so gefundenen Resultate wurden auf Wasser von der gröfsten Dichtigkeit reducirt; sie sind in der folgenden Tafel mit den ähnlichen von Pouillet berechneten Dichtigkeiten zusammengestellt, um die grofse Abweichung der neuen Resultate von diesen sichtlich zu machen.

Alkohol in 100 Vol.	Pouillet	Baumhauer erste Reihe	Baumhauer zweite Reihe
100	0,7940	0,7939	0,7940
95	8161	8119	8121
90	8339	8283	8283
85	8495	8438	8432




8.
M
S
0
S'
F'
C
x
C'
D
D'
K'
O
10.
r
r'
C
C'
B
B'
z
z
A
A'
R
R'
P
T
L
T'
6.
II
I
Q
W
II P
7.
I
W
A
Q
W
I
P II



Dibenzamid.

Nitrophenyloxydphosphorsaures Kali. Baryt.

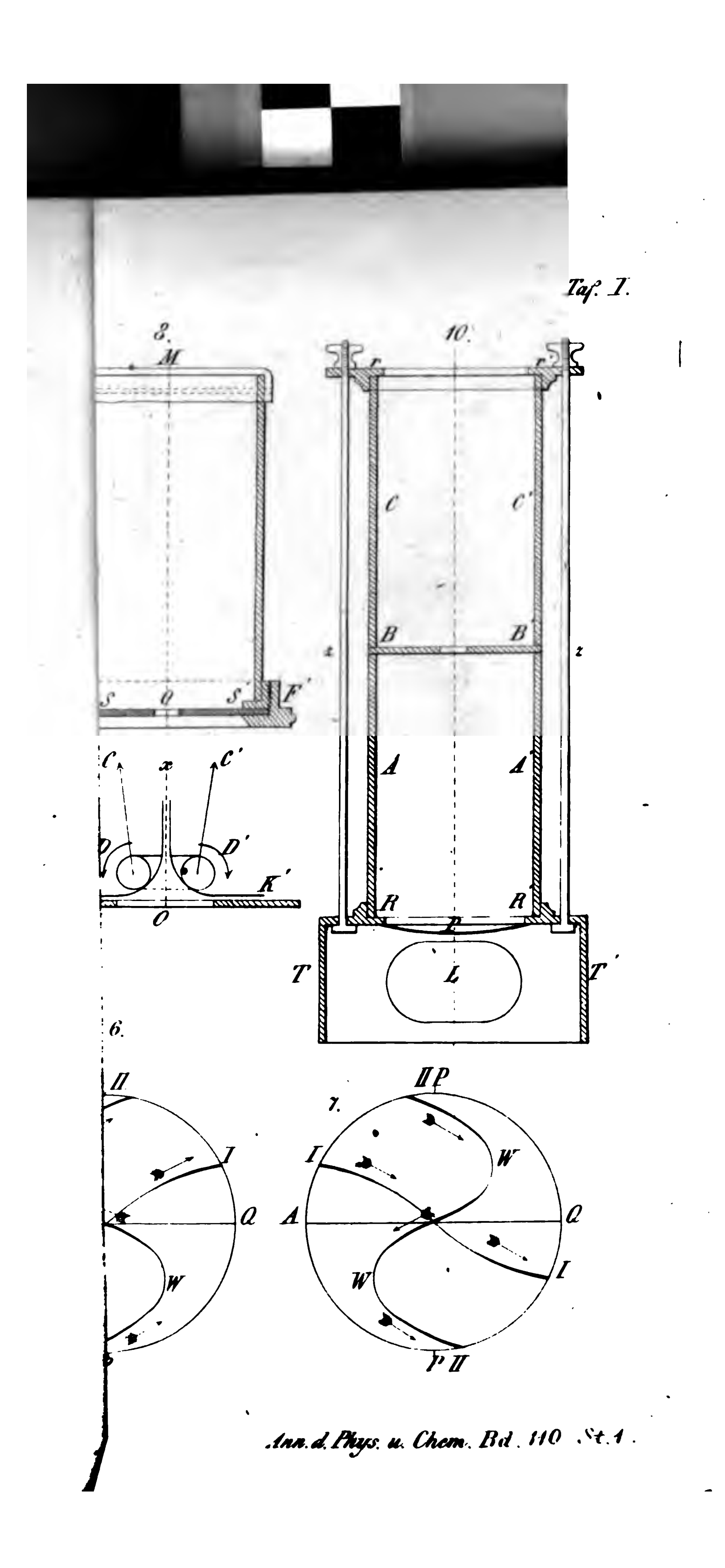
Jodschwefel

15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 25. 26. 27. 28.

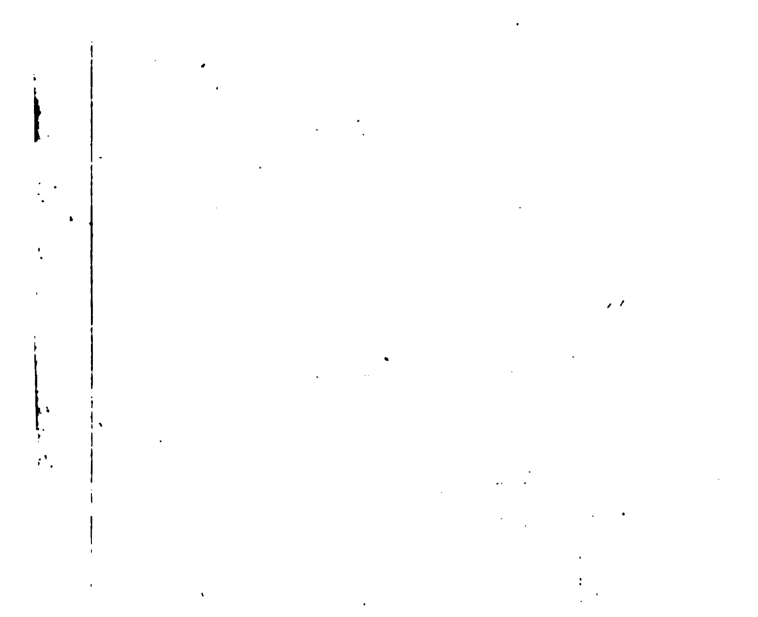
Alkohol in 100 Vol.	Pouillet	Baumhauer erste Reihe	Baumhauer zweite Reihe
80	0,8638	0,8576	0,8572
75	8772	8708	8708
70	8899	8837	8838
65	9019	8959	8963
60	9133	9079	9081
55	9240	9193	9196
50	9340	9301	9302
45	9432	9394	9400
40	9515	9485	9491
35	9587	9567	9569
30	9648	9635	9636
25		9692	9696
20		9746	9747
15		9799	9800
10		9855	9855
5		9919	9918
0	9901	9991	9991

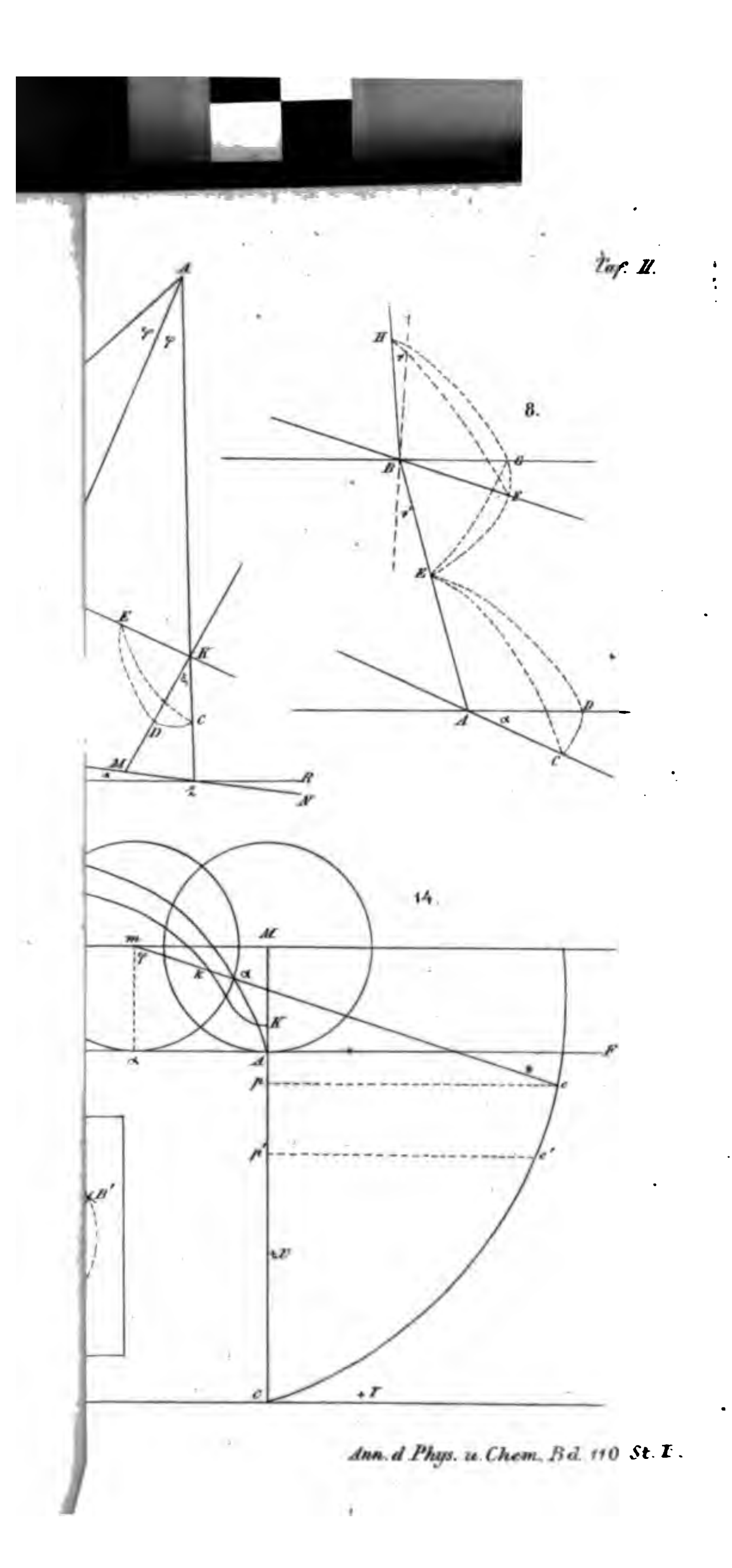
Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstraſse 18

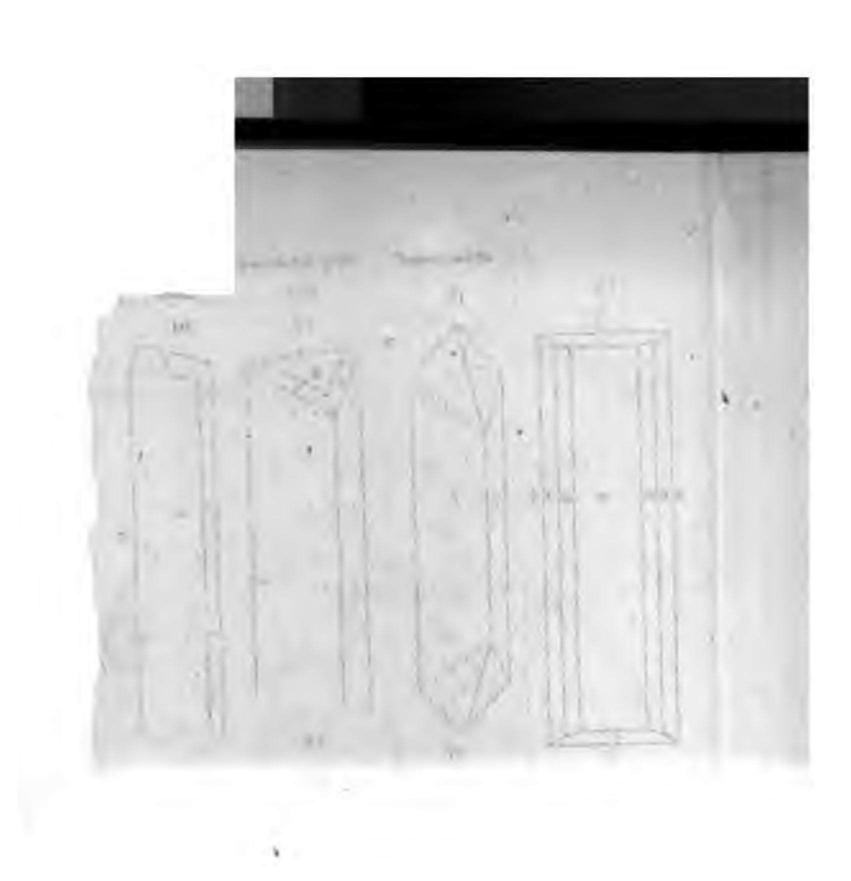
Taf. I.

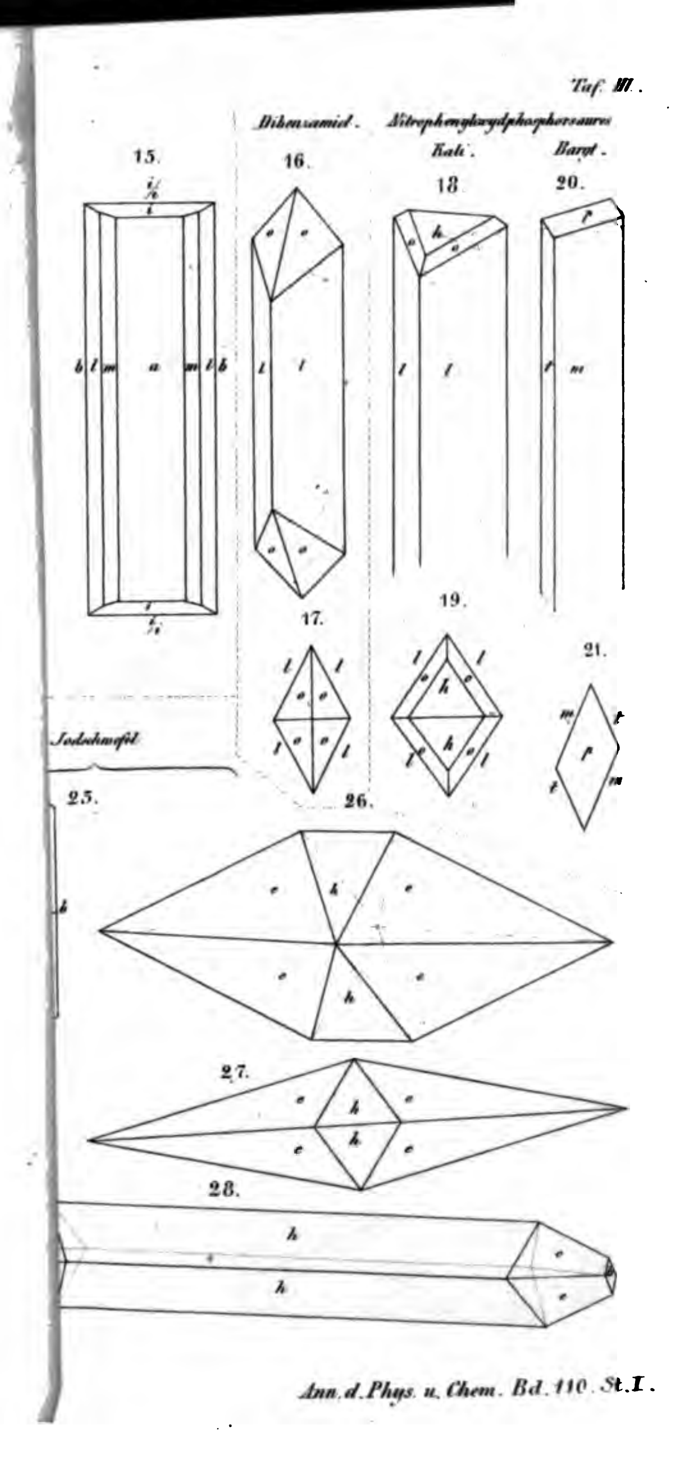


8.
M
S
O
S
F'
C
x
C'
D
D'
K'
O
6.
II
I
Q
W
10.
r
r
C
C'
B
B'
z
z
A
A'
R
R'
P
T
L
T'
7.
II P
I
W
A
Q
W
I
P II

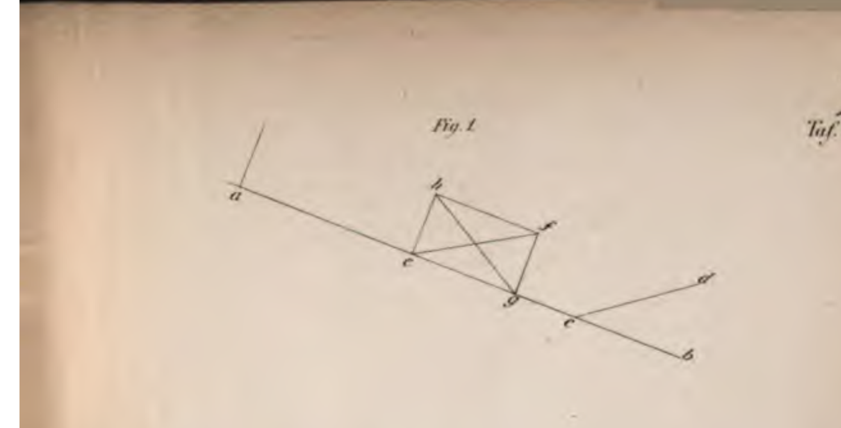



8.
14.




Taf. III.
Dibenzamid.
Nitrophenylhydphosphorsaures
Kali.
Baryt.
15.
16.
17.
18
19.
20.
21.
Jodschwefel
25.
26.
27.
28.
Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 110. St. I.

Taf. III.



2

3

5

4

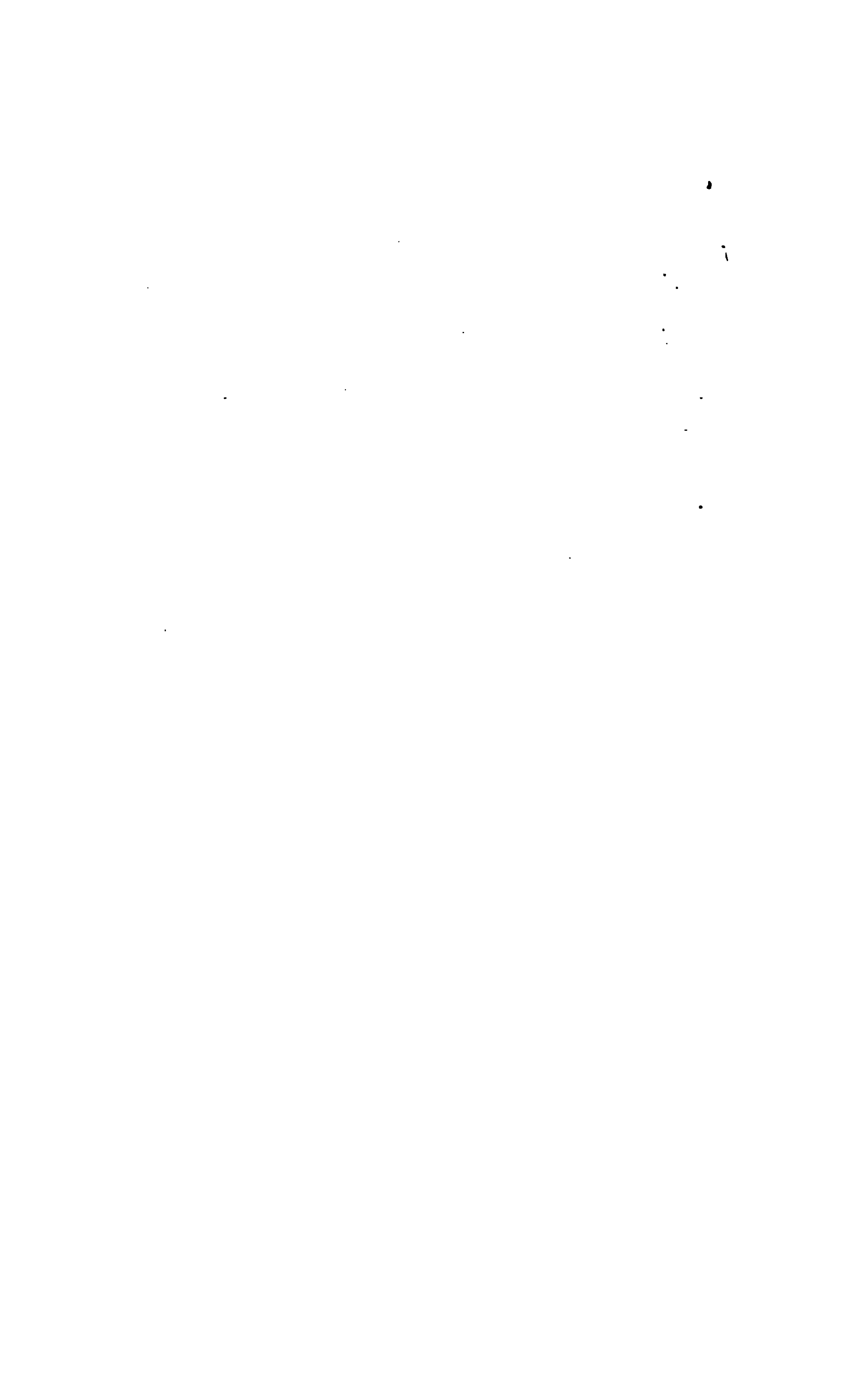


Fig. 8.

Taf. VI

Procent.

Kupfer

Gold

Wismuth

Leitungsfähigkeit

Volum-Procent

Fig. 1

Fig. 8.

Taf. VI.

-Procent.

Kupfer

Gold.

Leitungsfähigkeit

Wismuth.

Volum-Procent

Fig. 1

F

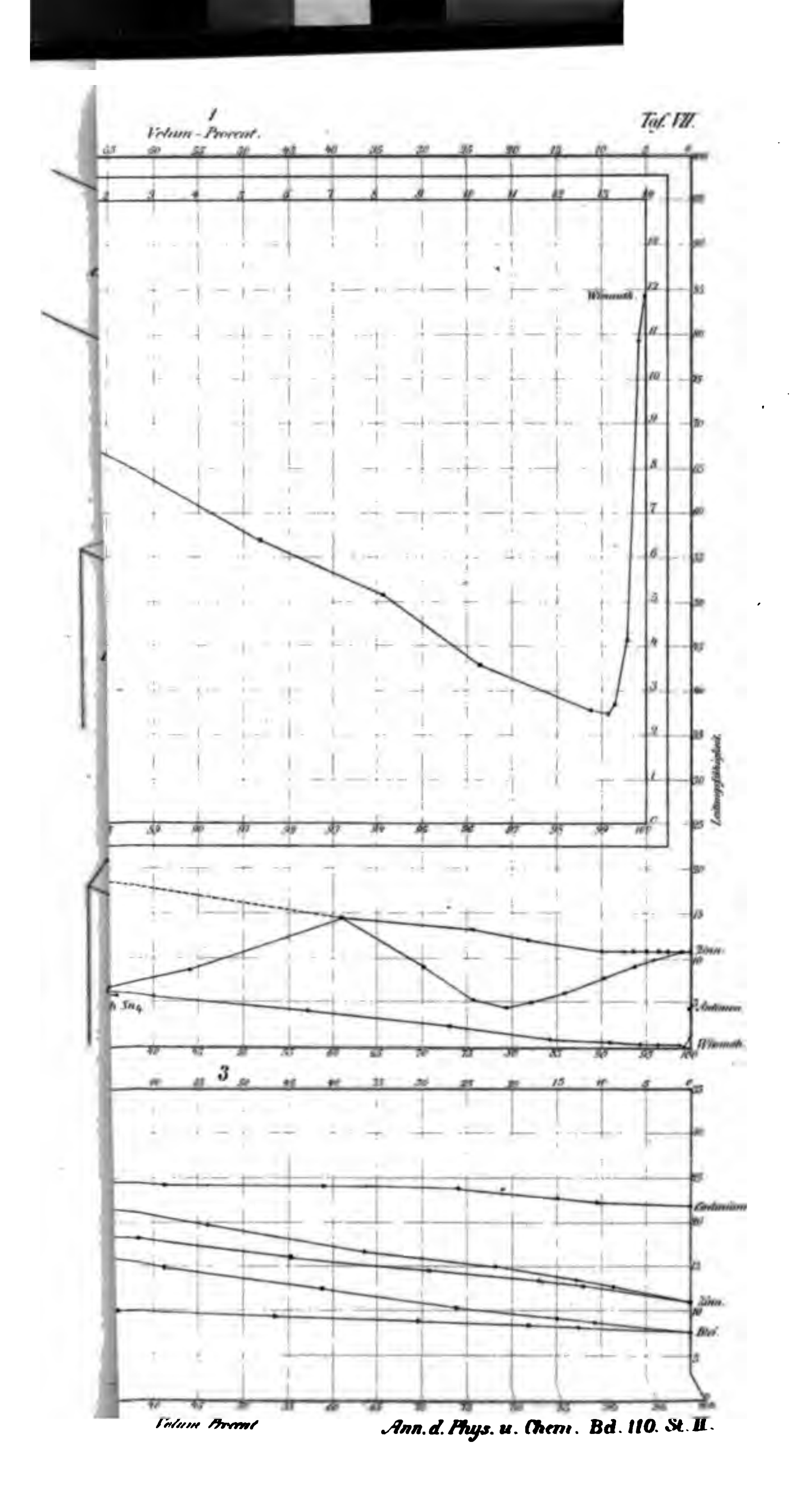
A

B

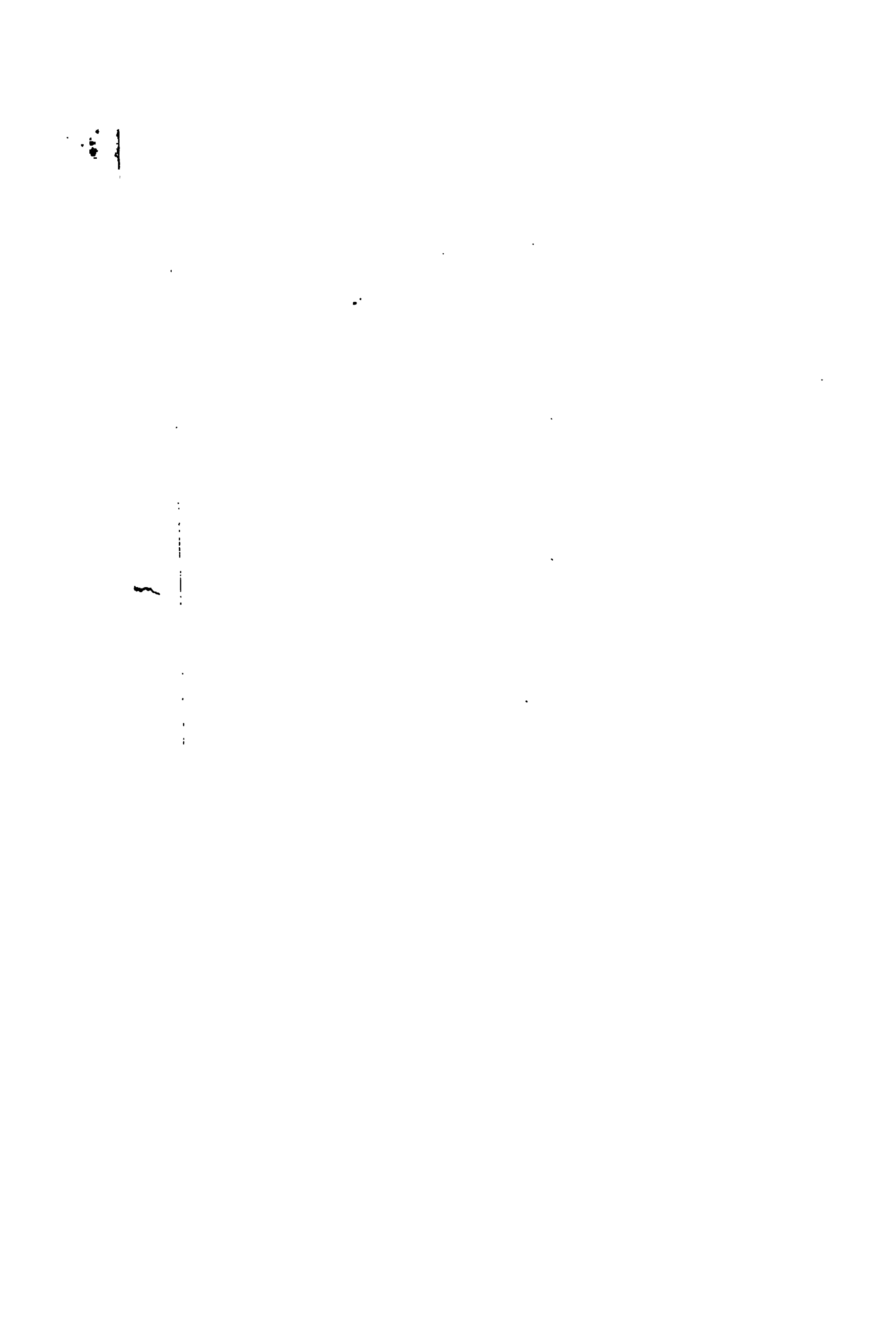
G

D

E



1
Volum - Procent.
Taf. VII.
Wismuth.
Zinn.
Antimon.
Wismuth.
3
Cadmium.
Zinn.
Blei.
Volum Procent



4



